

# Análise de amostras de alimentos mais produtiva com o Agilent ICP-MS 7700x

## Nota de aplicação

Teste de alimentos

### **Autores**

Sebastien Sannac, Jean Pierre Lener e Jerome Darrouzes

Agilent Technologies  
Paris, França



### **Introdução**

Para garantir a segurança alimentar e proteger a saúde humana, é necessário caracterizar a composição elementar de uma ampla gama de tipos de alimentos. Visto que os limites de concentração de diferentes elementos variam significativamente em diferentes alimentos, diversas técnicas foram usadas para a caracterização de amostras. Neste trabalho, investigamos a possibilidade de quantificar todos os elementos necessários com uma única configuração usando o Agilent ICP-MS 7700x. A determinação simultânea de elementos macroconstituintes e em nível de traços é possível em parte devido ao detector com nove ordens de magnitude.

As interferências geradas pelo plasma e a matriz de amostras apresentam outro desafio na análise de alimentos. Neste estudo, investigamos o uso de um único gás de célula, o hélio, para eliminar essas interferências.



**Agilent Technologies**

Também avaliamos o uso de um sistema de amostragem discreta para elevar a produtividade da amostra. O sistema de amostragem discreta Agilent ISIS-DS foi avaliado por sua capacidade de reduzir os tempos de análise, minimizando o tempo de captação e enxágue durante a execução analítica.

## Experimento

### Preparo de amostras e padrões

Quatro materiais de referência certificados (CRMs) foram analisados como parte deste trabalho. Esses materiais são o NIST SRM 1548a (dieta típica dos EUA), NIST SRM 2976 (tecido de mexilhão), NRC DORM3 (tecido de peixe, Canadá) e NIST SRM 8415 (ovo inteiro). 250 mg de cada amostra de CRM foram digeridos com 3 mL de ácido nítrico e 1 mL de peróxido de hidrogênio usando um forno de micro-ondas para preparo de amostras (os detalhes do programa são mostrados na Tabela 1). As amostras digeridas foram completadas até 50 mL com a água deionizada. As amostras resultantes continham até 5 g/L de matriz. Padrões de calibração foram preparados de 1 µg/L a 50 µg/L (100 vezes mais concentrados para elementos mais concentrados) e de 0,5 µg/L a 5 µg/L para mercúrio diluindo soluções multielementares com 6% de HNO<sub>3</sub>/0,5% de HCl. Não foi necessário o ajuste de matriz na confecção dos padrões.

**Tabela 1.** Programa detalhado da digestão por micro-ondas das amostras de CRM de alimentos

Etapa	Tempo (min)	Potência (W)
1	10	280
2	5	0
3	10	550
4	5	0
5	6	720
6	7	0
7	10	280

### Instrumentação

Para todas as medições foi usado um Agilent ICP-MS 7700x com a 3ª geração do sistema de reação octopolar (ORS<sup>3</sup>) e com sistema de introdução de amostras padrão (que consiste em nebulizador concêntrico de vidro MicroMist, câmara de nebulização com resfriamento Peltier de quartzo e tocha de quartzo com injetor de diâmetro interno de 2,5 mm). A razão de óxido foi definida a 0,8% (CeO<sup>+</sup>/Ce<sup>+</sup>) resultando numa excelente decomposição da amostra no plasma e em efeitos mínimos de matriz. Para supressão de interferências, o ORS<sup>3</sup> foi operado somente no modo de colisão com hélio

(modo He), que é eficaz na remoção de uma ampla gama de interferentes gerados pela interação entre a matriz e o plasma usando a discriminação por energia cinética (KED — Kinetic Energy Discrimination). As condições de operação do instrumento estão resumidas na Tabela 2.

**Tabela 2.** Parâmetros operacionais do Agilent ICP-MS 7700x

Parâmetros	Valores
Potência do plasma	1.550 W
Taxa de fluxo do gás de plasma	15,0 l/min
Taxa de fluxo do gás auxiliar	1,0 l/min
Taxa de fluxo do gás de arraste	0,89 l/min
Taxa de fluxo do gás de diluição	0,15 l/min
Profundidade da amostra	8,0 mm
Temperatura da câmara de nebulização	2 °C
KED	3 V
Taxa de fluxo do gás de hélio	4,5 mL/min

O modo hélio oferece diversas vantagens essenciais para a análise de alimentos em comparação aos gases reativos.

- O modo He remove com eficiência todas as interferências poliatômicas, não apenas os poliatômicos reativos.
- Já que o He é inerte, não são produzidas novas interferências, independentemente da matriz.
- Diferentemente de um gás de célula reativa, o He não reage com nenhum analito, de modo que a sensibilidade se mantém consistente e previsível.

Os elementos que não sofrem de interferências poliatômicas também podem ser analisados com o modo He. No entanto, para atingir melhores limites de detecção, eles foram analisados sem gás na célula (modo sem gás). Durante a análise de uma amostra, o sistema alterna automaticamente entre o modo sem gás e o modo He conforme for necessário, o que permite quantificar todos os elementos sob excelentes condições e sem precisar realizar várias análises de uma determinada amostra. O tempo de transição necessário para passar de um modo a outro é muito curto (~5 segundos) e não afeta significativamente a produtividade.

## Sistema de amostragem discreta ISIS-DS

A Figura 1 mostra a operação básica do sistema Agilent ISIS-DS que foi empregado para aprimorar a produtividade após o desenvolvimento do método inicial. A amostra é rapidamente impelida ao loop de amostra com o uso da bomba ISIS (P1) de alta velocidade e a solução carregadora com padrões internos on-line é constantemente bombeado para o nebulizador (P2). A rotação da válvula de 6 portas então desvia a solução carregadora através do loop, impulsionando a amostra para o nebulizador. Ao mesmo tempo, a sonda do amostrador automático vai até a posição de enxágue e inicia este processo antes da próxima amostra. O ISIS-DS oferece diversos benefícios para a análise:

- Os tempos de aspiração e limpeza são significativamente reduzidos, resultando em tempos de análise muito rápidos.
- A exposição total dos cones e lentes de ICP-MS à matriz de amostras é minimizada, resultando em maior estabilidade a longo prazo.
- O carryover é reduzido devido à eliminação da tubulação da bomba peristáltica do caminho da amostra.
- A manutenção e a limpeza do sistema de introdução de amostras são reduzidas.

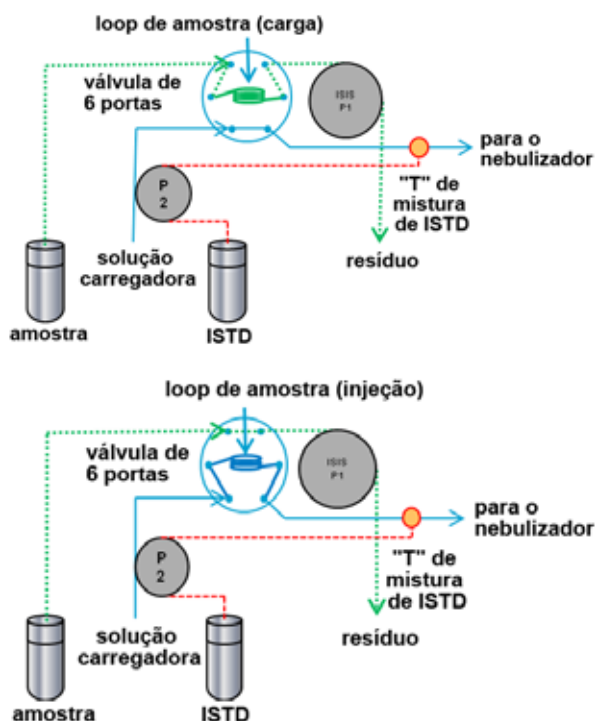


Figura 1. Detalhes da função do dispositivo de amostragem discreta do Agilent ISIS-DS

## Resultados e discussão

### Calibração

A Tabela 3 mostra os detalhes obtidos das curvas de calibração e a Figura 2 exhibe as curvas de calibração obtidas para uma seleção típica de elementos. Os elementos mais concentrados (Ca, K, Mg, Na) foram calibrados até 5 mg/L e os elementos em nível de traços foram medidos até 50 µg/L. Essa figura destaca a sensibilidade do sistema, com limites de detecção ao nível de ng/L (ppt).

Tabela 3. Detalhes das curvas de calibração. R representa o coeficiente de linearidade. DL é o limite de detecção calculado como 3 sigma do branco.

Massa	Elemento	Etapa de ajuste	R	DL (ppb)
23	Na	He	0,99998	0,16
24	Mg	He	0,99991	0,031
27	Al	He	0,99987	0,23
39	K	He	0,99989	1,8
44	Ca	He	0,99999	5,7
47	Ti	He	0,99975	0,041
51	V	He	0,99985	0,013
52	Cr	He	0,99992	0,0038
55	Mn	He	0,99991	0,0018
56	Fe	He	0,99996	0,021
59	Co	He	0,99997	0,0014
60	Ni	He	0,99996	0,0039
63	Cu	He	0,99997	0,103
66	Zn	He	0,99989	0,017
75	As	He	0,99983	0,0084
78	Se	He	0,99979	0,038
95	Mo	Sem gás	0,99998	0,0022
107	Ag	Sem gás	1,00000	0,016
111	Cd	Sem gás	1,00000	0,0007
118	Sn	Sem gás	1,00000	0,0028
121	Sb	Sem gás	0,99999	0,0005
137	Ba	Sem gás	1,00000	0,0020
201	Hg	Sem gás	0,99960	0,0030
208	Pb	Sem gás	1,00000	0,0013

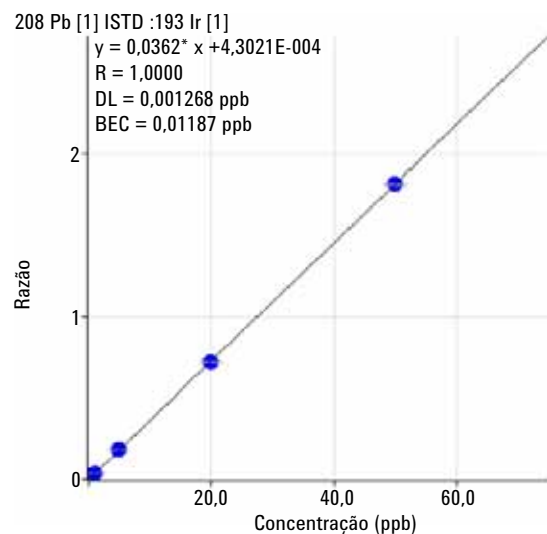
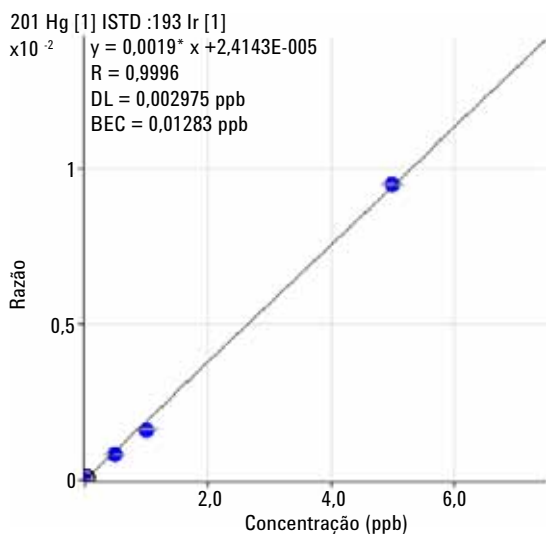
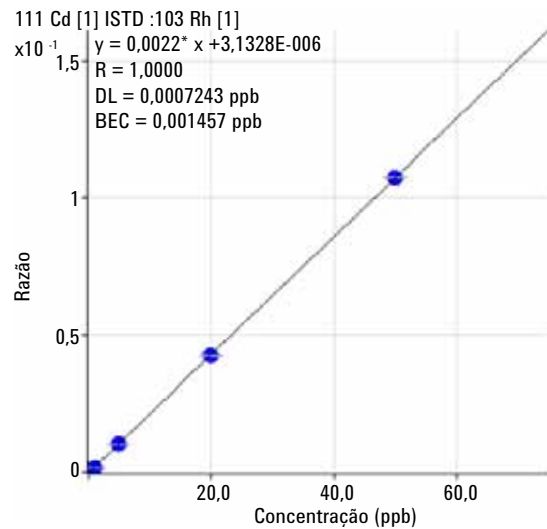
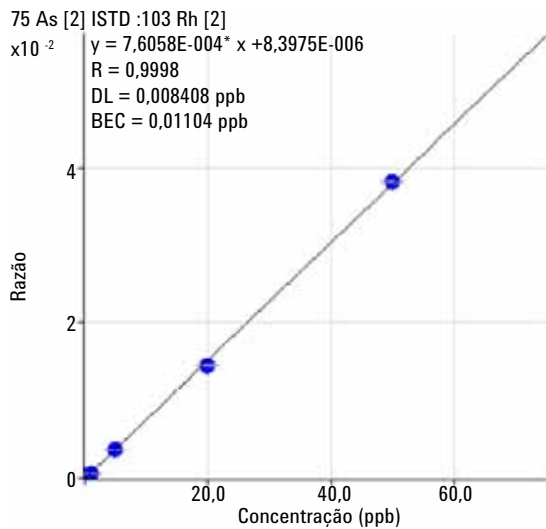
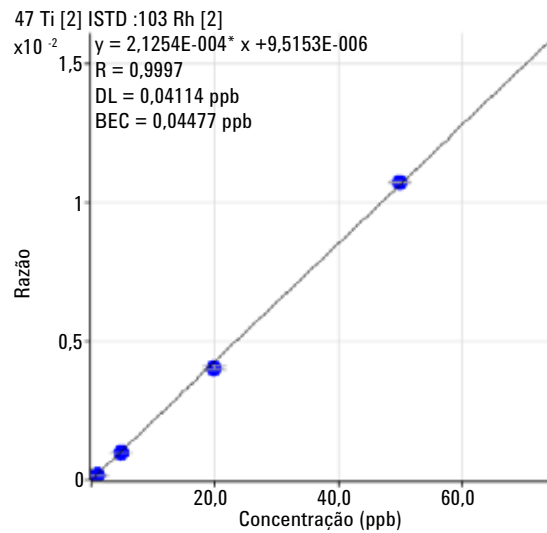
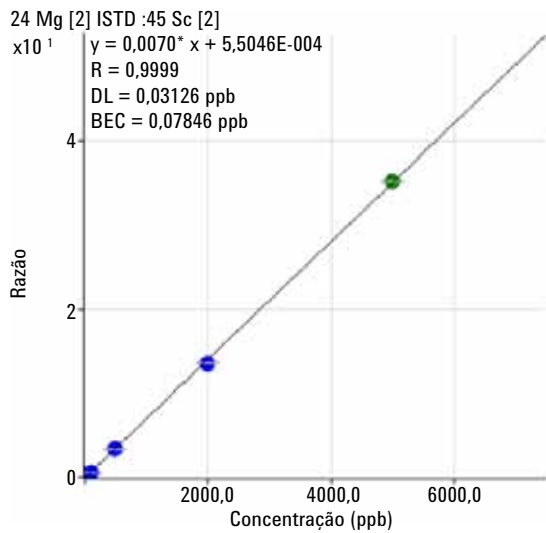


Figura 2. Curvas de calibração típicas obtidas durante a análise de amostras de CRM em alimentos

### Supressão de interferências

As medições iniciais foram feitas para avaliar a eficácia do uso exclusivo do modo He para lidar com as interferências. Múltiplos isótopos, quando disponíveis, foram monitorados e comparados para cada elemento nos materiais de referência. Os resultados são mostrados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Comparação de concentrações medidas entre isótopos do mesmo elemento ( $\mu\text{g/L}$ )

	DORM3	SRM2976	SRM8415	SRM1548a
24 Mg	2781,99	22407,90	1501,30	2717,79
26 Mg	2749,48	23311,89	1531,20	2660,32
Diferença (%)	1	-4	-2	2
43 Ca	6249,01	35189,24	10744,70	7489,41
44 Ca	6511,34	34589,19	11192,78	7532,89
Diferença (%)	-4	2	-4	-1
47 Ti	142,90	21,38	43,91	10,91
49 Ti	152,40	22,49	42,85	11,40
Diferença (%)	-7	-5	2	-5
52 Cr	6,72	2,65	2,16	0,57
53 Cr	6,74	2,58	1,99	0,42
Diferença (%)	0	3	8	27
56 Fe	1150,83	990,14	576,99	182,53
57 Fe	1109,94	966,56	564,96	180,04
Diferença (%)	4	2	2	1
60 Ni	4,46	4,39	1,11	5,48
62 Ni	4,45	4,45	1,10	5,44
Diferença (%)	0	-1	1	1
63 Cu	49,67	19,86	15,23	11,61
65 Cu	49,50	19,83	15,16	11,60
Diferença (%)	0	0	0	0

Conforme pode ser visto na Tabela 4, foi demonstrada uma excelente harmonia entre os isótopos, confirmando a supressão efetiva de diversas interferências na variação das matrizes usando o modo He. Em contraste, o uso de um gás reativo como o  $\text{H}_2$  ou  $\text{NH}_3$  não pode ser aplicado a diversas interferências desconhecidas em múltiplos isótopos simultaneamente em um único método de ICP-MS quadrupolo. Ao quantificar um elemento usando isótopos diversificados, os resultados podem ser comparados; a boa concordância valida os dados, indicando que a concentração relatada não foi afetada por nenhuma interferência. O ICP-MS 7700x é exclusivo em sua capacidade de possibilitar a supressão eficiente de diversas interferências em múltiplos isótopos usando apenas o gás hélio.

### Validação do método

A Tabela 5 resume os resultados finais, comparando os valores medidos de cada CRM com os valores certificados.

Todos os elementos, em todos os CRMs, demonstraram excelente concordância com os valores certificados, incluindo os elementos majoritários (Ca, K, Mg ou Na), os elementos que sofreram interferência (As, Se, Fe, etc.) e os que não sofreram interferência (Hg, Pb, etc.). Estes resultados demonstram claramente a praticidade de quantificar uma ampla gama de elementos, em diversos tipos de alimentos e distintas concentrações, com uma única execução analítica usando o Agilent ICP-MS 7700x.

### Aplicação da amostragem discreta na análise de alimentos

Antes da adição do ISIS-DS, o método descrito acima exigia um tempo de análise de 5 minutos por amostra. Com a aplicação da amostragem discreta usando o ISIS-DS, o tempo de análise total por amostra foi reduzido a 1,2 minutos. O sistema ISIS-DS reduz significativamente o tempo de análise por amostra e não houve nenhum comprometimento nos outros atributos de desempenho, ou seja, a capacidade de medir simultaneamente elementos mais concentrados, em nível de traços ou que sofreram interferência em uma gama de matrizes de alimentos com o uso do modo He para remover interferências. A Tabela 6 resume os parâmetros usados no método ISIS-DS.

**Tabela 5.** Comparação dos valores medidos com os valores certificados de todos os elementos de analitos nos materiais de referência certificados (unidades: mg/kg, exceto \* em %)

	Dieta típica SRM 1548a		Tecido de mexilhão SRM 2976		Tecido de peixe DORM3		Ovo inteiro SRM 8415	
	Resultado	Certificado	Resultado	Certificado	Resultado	Certificado	Resultado	Certificado
Na	8459	8132 +- 942	3,4	3,5 +- 0,1*	-	-	0,317	0,377*
Ca	1869	1967 +- 113	0,73	0,76 +- 0,03*	-	-	0,235	0,248*
Mg	603	580 +- 26,7	0,48	0,53 +- 0,05*	-	-	297	305
K	6684	6970 +- 125	0,99	0,97 +- 0,05*	-	-	0,319	0,319*
Al	73,5	72,4 +- 1,52	140	134 +- 34	-	-	563	540
As	0,21	0,20 +- 0,01	14,9	13,3 +- 1,8	6,61	6,88 +- 0,30	0,015	(0,01)
Cd	0,035	0,035 +- 0,015	0,79	0,82 +- 0,16	0,284	0,290 +- 0,020	0,001	(0,005)
Cu	2,57	2,32 +- 0,16	4,09	4,02 +- 0,33	15,9	15,5 +- 0,63	3	2,7
Cr	-	-	0,54	0,50 +- 0,16	2,15	1,89 +- 0,17	0,42	0,37
Fe	40,4	35,3 +- 3,77	204	171 +- 4,9	368	347 +- 20	114	112
Ni	1,21	0,369 +- 0,023	0,90	0,93 +- 0,12	1,42	1,28 +- 0,24	-	-
Pb	0,12	0,044 +- 0,009	1,14	1,19 +- 0,18	0,39	0,395 +- 0,050	0,059	0,061
Se	0,259	0,245 +- 0,028	1,76	1,80 +- 0,15	-	-	1,45	1,39
Sn	14,3	17,2 +- 2,57	0,12	0,096 +- 0,039	0,10	0,066 +- 0,012	-	-
Zn	23,3	24,6 +- 1,79	144	137 +- 13	47,5	51,3 +- 3,1	65,8	67,5
Hg	-	-	0,104	0,061 +- 0,0036	0,412	0,409 +- 0,027	-	-

**Tabela 6.** Parâmetros do método ISIS-DS

Parâmetros	Valores
Tempo de carregamento	12 s
Velocidade de carregamento	1 rps
Tempo de enxágue da sonda	6 s
Velocidade de enxágue da sonda	0,2 rps
Tempo de pós enxágue	10 s
Velocidade de pós enxágue	0,5 s

## Conclusões

As matrizes de alimentos apresentam amostras complexas e desafiadoras para a análise elementar, particularmente usando uma única técnica analítica, devido à composição da matriz variável, à abrangente gama de concentrações de elementos e ao potencial para interferências com base na matriz. O Agilent ICP-MS 7700x, operado na configuração padrão e com o uso apenas do modo sem gás e do modo He, demonstrou medir com facilidade e precisão todos os elementos certificados em diversos materiais de referência certificados para alimentos. Foi demonstrada excelente sensibilidade, com limites de detecção em níveis de ppt (ng/L), mantendo ao mesmo tempo a linearidade para medir os elementos em uma faixa de concentração elevada (alto ppm). O uso da amostragem discreta através do ISIS-DS não comprometeu o desempenho do método e reduziu o tempo de execução de 5 minutos para 1,2 minuto por amostra.

**[www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem)**

A Agilent Technologies não será responsável por erros contidos neste documento ou por danos incidentais ou consequenciais em relação ao fornecimento, desempenho ou uso deste material.

As informações, descrições e especificações nesta publicação estão sujeitas a mudanças sem aviso prévio.

© Agilent Technologies, Inc. 2012

Publicado em 15 de março de 2012

Número da publicação: 5991-0107PTBR



**Agilent Technologies**