



# 应用带方法自动化功能的 Agilent 7900 ICP-MS 对食品 CRM 中的痕量金属组分进行常规测定

## 应用简报

### 食品安全

#### 作者

Kazuhiro Sakai<sup>1</sup>、Junichi Takahashi<sup>1</sup>  
和 Ed McCurdy<sup>2</sup>

<sup>1</sup>安捷伦科技公司，日本

<sup>2</sup>安捷伦科技公司，英国



## 前言

监测食品中元素含量的重要性已经得到了广泛认可，而且也受到了各界的关注。定期报告食品污染使得食品生产商和监管机构对食品安全的关注度越来越高，同时也给他们带来了更大的压力，因为他们需确保开展了充分的监测以保证食品中有毒的痕量元素的浓度不会造成危害。食品中营养组分的含量也是大家关注的焦点，在某些必需元素膳食摄入不足的地区，人们提议将强化食品作为一种改善饮食的手段。食品分析的另一个应用是检查涉及食品原产地标签的欺诈，尤其是当食品价值主要依赖于其产地的时候。鉴定食品原产地的一个相对较新的方法是利用食品中的痕量元素，因为在许多情况下这些元素是产区土壤组成的特征指标。使用痕量元素鉴别原产地的典型例子包括葡萄酒、牛肉、



Agilent Technologies

大米、橄榄油以及果汁的分析。据报道，借助 11 种元素 (Na、P、K、Ca、Co、Cu、Sr、Cd、Ce、Cs 和 Tl) 的浓度数据可区分开产自日本和产自中国的葱 [1]。在欧洲，也有报道称利用 18 种元素的测定结果鉴别出了橄榄油的产地 [2]。

随着公众对食品中金属及其他元素的作用的关注度越来越高，政府和监管机构也正在加大食品检测的力度，由于食品供应的全球化趋势，这一进程也变得日趋紧迫。由联合国粮农组织 (FAO) 和世界贸易组织 (WTO) 设立的食品法典委员会已经制定了食品生产和检测的国际食品标准、准则和操作规程，其中包括了痕量元素 Pb、Cd、As、Sn 以及其他金属元素的最大允许浓度。例如，Pb 在鱼中的上限浓度为 0.3 mg/kg，Cd 在糙米、小麦以及土豆中的浓度必须分别低于 0.4 mg/kg、0.2 mg/kg 以及 0.1 mg/kg。

除了检测要求越来越多外，需要监测的元素范围也越来越宽，而随着人们对元素毒性的认识越来越深入，限量浓度通常也越来越低。因此，在进行日常食品分析时，人们更加倾向使用样品通量高、检测限低的快速多元素分析技术，这意味着许多食品实验室现在要考虑使用或者已经开始使用 ICP-MS 来进行食品分析。

尽管经验丰富的 ICP-MS 实验室通常能够非常轻松地执行一项新的食品分析方法，但是对于那些之前一直使用 ICP-OES 和 AAS 等技术的实验室来说，采用新的分析仪器非常具有挑战性。为了确保在日常分析中能够获得低的检测限，痕量水平分析对一般实验室规范控制的要求更为严格。另外，一般认为 ICP-MS 使用起来比成熟的 ICP-OES 和 AAS 技术更难，它在为新的样品类型开发可靠的分析方法时比后两种技术要复杂得多，这是它的一个明显的缺点。选择合

适的分析物同位素和内标元素需要具备一定的经验，而识别和应对潜在的干扰则需对质谱有一定的了解。ICP-MS 中碰撞反应池 (CRC) 技术的引入使得大部分常见的、食品实验室样品中经常会出现的多原子干扰都能够被去除，但是在进行食品痕量分析时选择最佳池气体条件也需要一定的专业知识。Agilent 7900 ICP-MS 使用了 ICP-MS MassHunter 软件，该软件的最新版包含了全新的方法自动化功能，这个功能可简化方法开发过程，使各种经验水平的用户都能更轻松地开发出适用于各自特定类型样品的可靠方法。本文介绍了使用 Agilent 7900 ICP-MS 并采用方法自动化功能开发的方法对鱼认证参比物质 (CRM) 进行痕量元素分析。

## 实验部分

### 仪器与试剂

使用配超高盐进样 (UHMI) 选件和 H<sub>2</sub> 池气体选件的 Agilent 7900 ICP-MS 进行所有测量。在本应用简报中，有了UHMI，方法自动化可选择的等离子体模式更多，在自动方法设置时可应对的样品基质水平也就更宽。同样，7900 ICP-MS 配备了 H<sub>2</sub> 反应池气路后，方法自动化就能够选择 DL 更低的 H<sub>2</sub> 模式。但是需注意的是，He 模式下可轻松获取达到食品分析常规监测的所有元素规定限量的数据。整个实验使用的是标准样品引入系统，包括玻璃同心雾化器、石英雾化室和带 2.5 mm 内径中心管的石英炬管。使用标准镍头接口锥。使用 Agilent ASX 520 自动进样器输送装在 50 mL 样品瓶中的样品。使用 Milestone ETHOS 1 高级微波消解系统进行食品 CRM 的消解。准确称取 0.5 g 样品于消解管中，然后向管中加入 7 mL 的 HNO<sub>3</sub> 和 1 mL 的 HCl。室温消解 20 分钟后进行微波加热消解，加热程序见表 1。众所周

知，样品溶液中的碳会增强某些元素，尤其是 As、Se 和 P 的 ICP-MS 信号，但是信号增强的具体机理还不清楚 [3, 4]。如果不需要分析挥发性元素，可在敞开式酸消解时通过加热去除食品样品中的碳。但是，食品监测中通常要求测定 Hg 及其他挥发性元素，因此密闭式微波消解是 ICP-MS 样品消解的常用标准方法。本文中消解温度很高 (210 °C)，因此在消解时可有效分解碳基质。只要确保所有样品中都含有过量的碳，比如说在线添加内标溶液时加入 2% 正丁醇，便可减轻样品中残留的碳的影响。

本研究使用的 CRM 为购自 NRC-CNRC 的 DORM-4 (鱼蛋白) 以及购自日本国家计量院 (NMIJ) 的 CRM 7402-a (鳕鱼组织) 和 CRM 7403-a (箭鱼组织)。高纯试剂如 68% HNO<sub>3</sub> 和 36% HCl (Ultrapur-100 级) 购自日本 Kanto Chemicals 公司。向安捷伦混合储备标样 (4183-4682) 中添加 Hg 和 Sn 的单元素标样 (SPEX Certiprep)，从而制得校准溶液。

表 1. 微波加热程序

步骤	功率 (W)	温度 (°C)	时间 (min)	模式
1	1000	50	2	升温
2	0	50	3	保持
3	1000	120	7	升温
4	1000	120	2	保持
5	1000	210	15	升温
6	1000	210	15	保持
通风			40	
水冷			60	

## 方法建立

可在手动模式或全自动模式 (适用于 7900 ICP-MS) 下使用 ICP-MS MassHunter 4.1 中的方法自动化功能或“方法向导”功能。在所有支持的 Agilent ICP-MS 主机均适用的手动模式下，用户需输入样品总溶解态固体浓度等信息，并选择分析物元素。然后，方法向导会针对最快的样品通量或最低的检测限优化采集参数。如果操作者对 ICP-MS 有一定的经验并且主要希望简化方法开发工作，则可对熟悉的样品类型采用该模式。

在自动模式下，方法向导会根据当前的仪器配置以及用户自带的参比样品的组成 (作为方法设置的一部分进行测定) 自动选择最合适的操作条件 (等离子体模式和调谐条件)、分析物同位素、积分时间、池气体模式以及内标。开发新方法的工作流程如下：

1. 操作者需输入目标分析物元素

2. 操作者需选择下列自动进样器样品瓶位置：
  - a. 空白溶液 (2% HNO<sub>3</sub>)
  - b. 安捷伦调谐溶液（用于优化）
  - c. 参比标准储备溶液（用于校准）
  - d. 可代表样品类型的待测样品溶液
3. 然后，操作者需选择“快速分析 (Speed)”模式或“更低检测限 (Low DL)”模式

一旦输入了上述信息，就会自动开始建立方法。工作流程示意图见图 1 至图 3 的截图。

根据调谐溶液的测定结果，计算样品的吸取和清洗时间。根据典型样品的半定量分析结果，可获得总溶解态固体 (TDS) 水平和主要的元素组成。借助测得的 TDS 水平确定合适的等离子体模式（低基质、通用、UHMI-4, -8, -25），主要的元素组成则可用于识别每个分析物潜在的基质干扰并选择最合适的池模式（无气体、He、高能量 (HE)He、H<sub>2</sub>）、同位素、积分时间以及内标 (ISTD)。

对于本研究中的样品，采用 UHMI-25 和 He 池模式，即适用于溶解态固体水平和基质组成未知的样品的条件对代表性样品进行全自动的初步分析。在分析样品时，根据筛选采集得到的总基质水平，使用方法自动化功能选择“低基质”等离子体模式。

## 结果和讨论

以 DORM-4 CRM 作为方法向导优化分析参数时所需的“典型样品基质”。方法自动化软件选择的等离子体和离子透镜参数见表 2。根据方法设置时测得的典型样品的总溶解态固体 (TDS) 浓度选择等离子体模式。本研究中，消解后 TDS 水平低于 1000 ppm，因此方法向导选择了“低基质”模式。方法向导选择的方法参数见表 3（样品吸取时间和清洗时间）和表 4（采集参数）。每个 ORS 模式下的离子光学系统设置的优化也是自动完成的。

表 2. 方法自动化软件设定的参数

参数	数值			
等离子体模式	低基质			
ORS 模式	无气体	H <sub>2</sub>	He	HEHe
RF 功率	1550 W			
取样深度	8 mm			
载气	1.05 L/min			
提取透镜 1	0 V			
提取透镜 2	-140 V			
He 流速			4.3 mL/min	10 mL/min
H <sub>2</sub> 流速		6 mL/min		

表 3. 样品吸取及清洗时间

	时间	蠕动泵速
样品吸取时间	44 s	0.3 rps
稳定时间	40 s	0.1 rps
探针清洗时间（样品）	10 s	0.3 rps
探针清洗时间（标样）	10 s	0.3 rps
清洗 1	40 s	0.3 rps

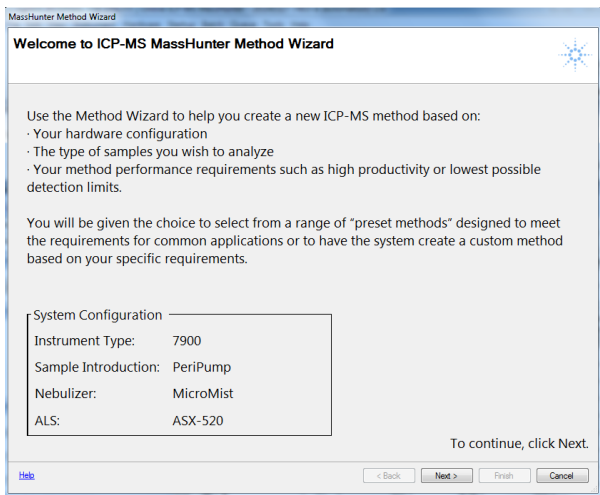


图 1. 方法参数、硬件配置以及用户选择的方法向导模式

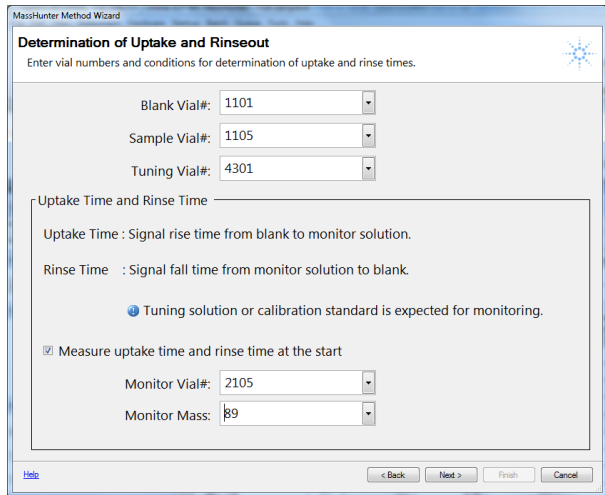
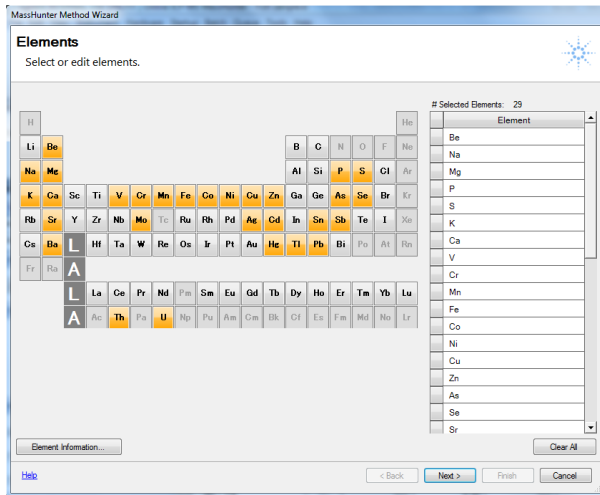
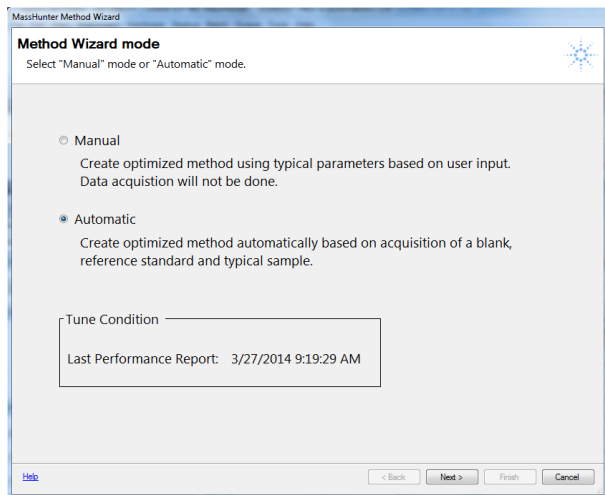


图 2. 操作者选择分析物元素和溶液的样品瓶位置，然后选择预定义的 ISTD 和校准储备液

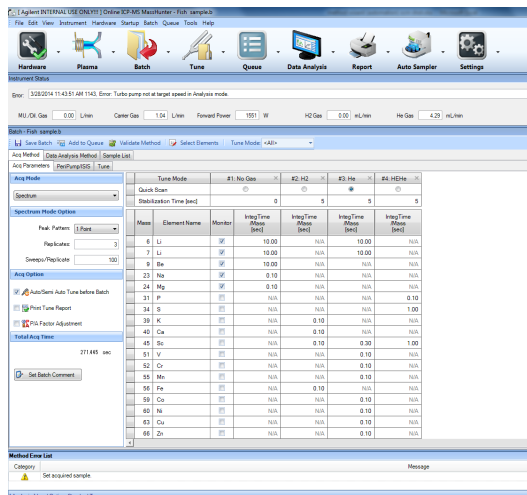
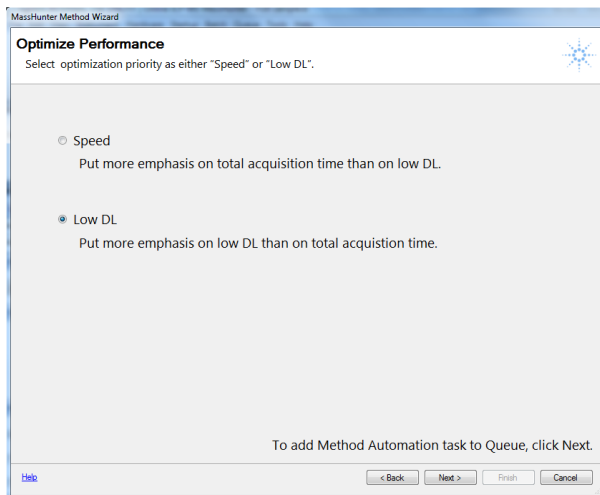


图 3. 操作者选择方法优先级——针对最快速度或最佳检测限优化，然后优化方法设置。优化的方法可用于新批次采集，或保存为模板以待后用

表 4. 方法自动化选择的分析物参数（自动方法）与经验丰富的 ICP-MS 化学家选择的相应参数（手动方法）的对比

分析物	自动方法				手动方法		
	气体	质量数	ISTD	积分时间 (秒)	气体	质量数	ISTD
Be	无气体	9	<sup>6</sup> Li	10	无气体	9	<sup>45</sup> Sc
Na	无气体	23	<sup>6</sup> Li	0.1	无气体, He	23	<sup>45</sup> Sc
Mg	无气体	24	<sup>6</sup> Li	0.1	无气体, He	24	<sup>45</sup> Sc
P	HEHe	31	<sup>45</sup> Sc	0.1	HEHe	31	<sup>45</sup> Sc
S	HEHe	34	<sup>45</sup> Sc	1	HEHe	34	<sup>45</sup> Sc
K	H <sub>2</sub>	39	<sup>45</sup> Sc	0.1	H <sub>2</sub> , HEHe	39	<sup>72</sup> Ge
Ca	H <sub>2</sub>	40	<sup>45</sup> Sc	0.1	H <sub>2</sub> , HEHe	40 (H <sub>2</sub> ), 44 (HEHe)	<sup>72</sup> Ge
V	He	51	<sup>45</sup> Sc	0.1	He	51	<sup>72</sup> Ge
Cr	He	52	<sup>45</sup> Sc	0.1	He	52, 53	<sup>72</sup> Ge
Mn	He	55	<sup>45</sup> Sc	0.1	He	55	<sup>72</sup> Ge
Fe	H <sub>2</sub>	56	<sup>72</sup> Ge	0.1	H <sub>2</sub> , HEHe	54, 56	<sup>72</sup> Ge
Co	He	59	<sup>72</sup> Ge	0.1	He	59	<sup>72</sup> Ge
Ni	He	60	<sup>72</sup> Ge	0.1	He	60	<sup>72</sup> Ge
Cu	He	63	<sup>72</sup> Ge	0.1	He	63	<sup>72</sup> Ge
Zn	He	66	<sup>72</sup> Ge	0.1	He	64,66	<sup>72</sup> Ge
As	HEHe	75	<sup>72</sup> Ge	0.1	He, HEHe	75	<sup>72</sup> Ge
Se	H <sub>2</sub>	78	<sup>72</sup> Ge	0.3	H <sub>2</sub> , HEHe	78,82	<sup>72</sup> Ge
Sr	He	88	<sup>115</sup> In	0.1	He	88	<sup>103</sup> Rh
Mo	He	95	<sup>103</sup> Rh	0.3	He	95	<sup>103</sup> Rh
Ag	He	107	<sup>103</sup> Rh	1	He	107	<sup>103</sup> Rh
Cd	He	111	<sup>103</sup> Rh	1	He	111	<sup>115</sup> In
Sn	He	118	<sup>115</sup> In	1	He	118	<sup>115</sup> In
Sb	He	121	<sup>115</sup> In	10	He	121	<sup>115</sup> In
Ba	He	137	<sup>115</sup> In	0.1	He	137, 138	<sup>115</sup> In
Hg	He	202	<sup>209</sup> Bi	0.3	He	202	<sup>209</sup> Bi
Tl	He	205	<sup>209</sup> Bi	1	He	205	<sup>209</sup> Bi
Pb	He	208	<sup>209</sup> Bi	0.1	He	208	<sup>209</sup> Bi
Th	He	232	<sup>209</sup> Bi	0.1	He	232	<sup>209</sup> Bi
U	He	238	<sup>209</sup> Bi	0.3	He	238	<sup>209</sup> Bi

测定了多种从常量到痕量水平的元素，主要关注在 3 种 CRM 中有认证参比浓度值的分析物。7900 ICP-MS 获得的结果以及现有的认证值见表 5。各个 CRM 的所有元素的测定值与参比值均呈现出良好的一致性。为了进一步验证方法，对某些元素开展了加标回收测试，结果见表 6。可以看出，加标回收率非常出色，大部分元素的回收率介于 95%~105% 之间。

为了进一步确认方法向导创建的方法所使用的条件非常适合所进行的分析，我们将自动创建的方法和经验丰富的应用化学家独立开发的方法进行了比较。手动创建的方法设置（见表 4）对某些分析物采用了多个同位素和多种气体模式，这是专家级的用户为确认更优模式时通常采用的方法，不过两种方法的大体采集设置基本相同。

## 结论

ICP-MS MassHunter 软件的方法自动化功能所自动创建的方法在分析多种食品认证参比物质时，对所有认证常量元素和痕量元素均获得了准确结果。方法设置与经验丰富的 ICP-MS 应用化学家独立选择的基本相同。这表明方法向导能够根据当前的仪器配置和样品基质识别每个分析物最合适的同位素和积分时间，并为分析物分配最佳的池模式和内标。自动创建的方法可用于常量元素及痕量元素，涵盖食品样品中常见的分析物范围。这一方法自动化功能还适用于环境、地质、临床及制药等其他样品类型，为这些领域的常规实验室大大简化方法开发过程。

表 5. 使用 ICP-MS MassHunter 方法自动化功能创建的方法测定食品 CRM 得到的分析结果

分析物	单位	DORM-4 (鱼蛋白)		7402-a (鳕鱼组织)		7403-a (箭鱼组织)	
		浓度	标准值	浓度	标准值	浓度	标准值
9 Be [无气体]	mg/kg	0.01 ± 0.00		N.D. (<0.0008)		N.D. (<0.0008)	
23 Na [无气体]	g/kg	12.9 ± 0.3		3.4 ± 0.1	3.6 ± 0.2	3.57 ± 0.07	3.57 ± 0.12
24 Mg [无气体]	g/kg	0.81 ± 0.01		1.29 ± 0.03	1.34 ± 0.03	1.60 ± 0.03	1.58 ± 0.04
31 P [HEHe]	g/kg	7.6 ± 0.2		10.8 ± 0.1	12	14.5 ± 0.2	14.5 ± 0.4
34 S [HEHe]	g/kg	8.7 ± 0.2		10.4 ± 0.1		8.43 ± 0.06	
39 K [H <sub>2</sub> ]	g/kg	12.6 ± 0.6		21.3 ± 1.2	22.3 ± 1.0	25.5 ± 0.8	26.3 ± 1.1
40 Ca [H <sub>2</sub> ]	g/kg	2.18 ± 0.11		0.46 ± 0.03	0.52 ± 0.05	0.196 ± 0.014	0.189 ± 0.009
51 V [He]	mg/kg	1.50 ± 0.01		N.D. (<0.014)		N.D. (<0.014)	
52 Cr [He]	mg/kg	1.75 ± 0.09	1.87 ± 0.16	0.67 ± 0.00	0.72 ± 0.09	0.058 ± 0.001	
55 Mn [He]	mg/kg	3.02 ± 0.11		0.41 ± 0.03	0.41 ± 0.03	0.190 ± 0.004	0.201 ± 0.010
56 Fe [H <sub>2</sub> ]	mg/kg	339 ± 20	341 ± 27	11.2 ± 0.5	11.2 ± 0.9	13.6 ± 0.7	13.1 ± 0.5
59 Co [He]	mg/kg	10.7 ± 0.09		0.030 ± 0.003	0.04	0.015 ± 0.001	
60 Ni [He]	mg/kg	1.26 ± 0.11	1.36 ± 0.02	0.40 ± 0.10	0.38 ± 0.05	0.076 ± 0.037	
63 Cu [He]	mg/kg	15.8 ± 0.1	15.9 ± 0.9	1.13 ± 0.02	1.25 ± 0.07	1.26 ± 0.02	1.31 ± 0.04
66 Zn [He]	mg/kg	49.3 ± 0.5	52.2 ± 3.2	20.5 ± 0.2	21.3 ± 1.5	33.3 ± 0.2	33.6 ± 1.0
75 As [HEHe]	mg/kg	6.73 ± 0.08	6.80 ± 0.64	36.4 ± 1.1	36.7 ± 1.8	6.77 ± 0.13	6.62 ± 0.21
78 Se [H <sub>2</sub> ]	mg/kg	3.47 ± 0.12	3.56 ± 0.34	1.8 ± 0.1	1.8 ± 0.2	2.11 ± 0.06	2.14 ± 0.11
88 Sr [He]	mg/kg	9.72 ± 0.10		1.74 ± 0.03	2	1.08 ± 0.02	1.13 ± 0.03
95 Mo [He]	mg/kg	0.261 ± 0.005		0.010 ± 0.006	0.01	N.D. (<0.0008)	
107 Ag [He]	mg/kg	0.022 ± 0.001		N.D. (<0.0050)		N.D. (<0.0050)	
111 Cd [He]	mg/kg	0.304 ± 0.001	0.306 ± 0.015	0.009 ± 0.000	0.009	0.152 ± 0.003	0.159 ± 0.006
118 Sn [He]	mg/kg	0.077 ± 0.004	0.056 ± 0.010	0.016 ± 0.002		0.036 ± 0.001	
121 Sb [He]	mg/kg	0.009 ± 0.000		0.014 ± 0.001	0.02	0.002 ± 0.001	
137 Ba [He]	mg/kg	5.01 ± 0.03		0.027 ± 0.002		2.4 ± 0.02	
202 Hg [He]	mg/kg	0.358 ± 0.004	0.410 ± 0.055	0.53 ± 0.01	0.61 ± 0.02	5.02 ± 0.02	5.34 ± 0.14
205 Tl [He]	mg/kg	0.001 ± 0.002		N.D. (<0.010)		N.D. (<0.010)	
208 Pb [He]	mg/kg	0.405 ± 0.007	0.416 ± 0.053	0.03 ± 0.00	0.04	0.006 ± 0.003	
232 Th [He]	mg/kg	0.177 ± 0.002		N.D. (<0.0008)		N.D. (<0.0008)	
238 U [He]	mg/kg	0.056 ± 0.005		N.D. (<0.0010)		N.D. (<0.0010)	

表 6. 加标回收率测试

	单位	加标浓度	样品浓度	检出浓度	回收率 %
9 Be [无气体]	µg/L	51	0.071	45.8	88.9
23 Na [无气体]	mg/L	5.1	63.7	68.9	101.3
24 Mg [无气体]	mg/L	5.1	4.0	9.0	97.8
31 P [HEHe]	mg/L	2.5	36.5	38.6	82.8
34 S [HEHe]	mg/L	2.5	42.6	45.1	96.9
39 K [H <sub>2</sub> ]	mg/L	5.1	不适用*	不适用	不适用
40 Ca [H <sub>2</sub> ]	mg/L	5.1	11.8	17.1	102.3
51 V [He]	µg/L	51	7.5	55.4	93.2
52 Cr [He]	µg/L	51	8.5	64.2	108.5
55 Mn [He]	µg/L	51	15.8	65.2	96.0
56 Fe [H <sub>2</sub> ]	mg/L	5.1	1.7	6.8	100.1
59 Co [He]	µg/L	51	1.2	53.0	100.8
60 Ni [He]	µg/L	51	6.3	54.8	94.3
63 Cu [He]	µg/L	51	73.5	122.5	95.3
66 Zn [He]	µg/L	51	242.7	293.3	98.4
75 As [HEHe]	µg/L	51	33.0	84.2	99.7
78 Se [H <sub>2</sub> ]	µg/L	51	18.2	69.0	98.9
88 Sr [He]	µg/L	514	46.2	591.5	106.1
95 Mo [He]	µg/L	51	1.3	50.4	95.5
107 Ag [He]	µg/L	51	0.1	52.8	102.4
111 Cd [He]	µg/L	51	1.5	52.4	99.0
118 Sn [H <sub>2</sub> ]	µg/L	0.5	0.4	0.9	96.7
121 Sb [He]	µg/L	51	0.2	47.1	91.3
137 Ba [He]	µg/L	51	25.1	76.9	100.7
202 Hg [He]	µg/L	5.1	1.8	6.9	100.0
205 Tl [He]	µg/L	51	0.1	51.0	99.0
208 Pb [He]	µg/L	51	1.9	53.0	99.3
232 Th [He]	µg/L	51	0.9	52.7	100.8
238 U [He]	µg/L	51	0.3	51.2	99.0

\*未加标的样品浓度相对于加标水平来说太高了

## 参考文献

1. Kaoru Ariyama, Akemi Yasui, JARQ, 40, 4, 333-339 (2006)
2. Cinzia Benincasa, John Lewis, Enzo Perri, Giovanni Sindona, Antonio Tagarelli, Anal. Chim. Acta, 585, 366-370 (2007)
3. Erik H. Larsen, Stefan Sturup, J. Anal. At. Spectrom., 9, 10, 1099-1105 (1994)
4. Maurizio Pettine, Barbara Casentini, Domenico Mastroianni, Silvio Capri, Anal. Chim. Acta, 599, 2, 191-198 (2007)

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

安捷伦不对本文可能存在的错误或由于提供、展示或使用本文所造成的间接损失承担任何责任。

本文中的信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2014

2014年5月30日出版

出版号：5991-4556CHCN



**Agilent Technologies**