

使用 Agilent 7900 ICP-MS 对牛奶和奶粉进行常规的高通量多元素分析

应用简报

食品检测与农业

作者

Courtney Tanabe
美国加州大学戴维斯分校

Jenny Nelson、Craig Jones
安捷伦科技有限公司
美国



前言

牛奶和乳制品是人类膳食中重要的营养来源，对婴儿和儿童更是如此。乳制品的食用范围遍布世界各地。随着人们口味的变化和收入的增加，乳制品在许多亚洲和发展中国家/地区的普及程度日益提高。为了满足日益增长的需求，乳制品产量增加的同时产品质量也显得尤为重要。通过检测 Na、K、Mg、Ca 等常量元素以及 Se、P、Mn、Zn 等必需元素的浓度，可以提供有价值的营养信息。另外还需要检测动物奶中的 As、Cd、Sn、Hg 和 Pb 等潜在的有害元素，用于监测来自土壤、肥料、饲料或加工设备的潜在污染。

由于其卓越的灵敏度、快速多元素分析和广泛的元素覆盖，安捷伦 ICP-MS 仪器在环境和食品检测实验室中得到广泛使用。随着最近的技术进步，Agilent 7900 ICP-MS 的分析动态范围已扩展至 10 个数量级以上，在同一次常规分析运行中可以将牛奶中的常量元素（如 Na、



Agilent Technologies

K 和 Ca) 和痕量元素进行同时检测。碰撞/反应池 (CRC) 同样经过了改进，以确保待测元素在样品基质中多原子干扰下依然能得到准确的结果。7900 ICP-MS 拥有市场领先的等离子体稳定性，利用选配的超高基质进样 (UHMI) 技术，样品耐受量可进一步拓展至高达 25% 的总溶解固体 (TDS)。结合与集成样品引入系统 (ISIS 3) 的不连续采样 (DS) 功能带来的高样品通量，7900 ICP-MS 非常适合食品样品中宽范围元素的常规、高通量检测。

本研究介绍了 Agilent 7900 ICP-MS 配合可选 UHMI 和 ISIS 3，用于牛奶和乳制品中常量和痕量元素的快速分析。通过测量全脂奶粉标准参比物质 (SRM) 对数据质量进行评估。

实验部分

样品和试剂

七种类型的市售牛奶和乳制品购自美国加利福尼亚州伯克利的一家本地商店，包括速溶脱脂奶粉、酪乳粉、全脂羊奶粉、奶油酪乳粉、脱脂奶粉、全脂牛奶和脱脂牛奶。使用美国国家标准与技术研究院 (NIST, Gaithersburg, MD) 的 1549a 全脂奶粉标准参比物质 (SRM) 对方法进行验证。

样品前处理

将牛奶样品 (0.5 g 奶粉或 1 g 液体奶) 和 NIST 1549a SRM (0.5 g) 分别加入 6 mL 硝酸 (67%-69%, BASELINE[®], SeaStar Chemicals, Sidney, BC, Canada) 和 1 mL 盐酸 (32%-35%, ARISTAR[®] ULTRA, BDH, Westchester, PA) 中，在 UltraWAVE 的单反应室微波消解系统 (Milestone Inc., Shelton CT) 中进行消解。空白中含有 6 mL HNO₃ 和 1 mL HCl。在 20 分钟内分别将温度和压力升至 240 °C 和 150 bar。将最终条件维持 15 分钟，确保完全消解。用 Millipore 超纯水 (Milli-Q[™] Water System, Darmstadt, Germany) 将每个样品稀释至

10 mL。用 2% HNO₃ 和 0.5% HCl 将样品进一步稀释 10 倍，制备校准标样也用这种混合酸。每种市售样品平行配制三份，并配制七份 NIST 1549a SRM 消解样品。

仪器

分析采用配备标准镍锥、玻璃同心雾化器和 UHMI 选件的 Agilent 7900 ICP-MS。UHMI 将气溶胶稀释与等离子体温度自动优化结合，最大程度提高了 7900 ICP-MS 的等离子体稳定性。

7900 ICP-MS 包括第 4 代碰撞/反应池 (CRC)、八极杆反应池系统 (ORS⁴)，使用氦碰撞模式消除了多原子干扰，从而获得了最佳操作条件。未受干扰的低质量元素通常在无气体模式下进行测量，但是，如果为了最大限度提高样品通量而要求使用一种分析模式（与本研究中的情况相同），拥有高灵敏度的 7900 ICP-MS 也可以在氦模式下测量这些分析物。可选的 ISIS 3 不连续采样附件用来将每个样品的运行时间缩短至 150 秒。

分析步骤

Agilent ICP-MS MassHunter 有几种预设等离子体模式，这些模式中包含了 UHMI 气溶胶稀释倍数。这有助于简化仪器使用，操作人员可以快速高效地选择固定的预设操作条件，最小化用户手动输入。对于牛奶消解物的分析，选择预设等离子体条件设置为 HMI-4（气溶胶稀释约 4 倍），为存在多种较高基质水平的消解样品提供适当的稳定性和耐受性。采用的仪器设置如表 1 所示。所有的透镜电压均通过仪器的自动调谐功能进行优化。

表 1. Agilent 7900 ICP-MS 和 ISIS 3 操作条件

参数	值
等离子体模式	HMI-4
RF 功率 (W)	1600
载气流速 (L/min)	0.8
稀释气流速 (L/min)	0.15
透镜调谐	自动调谐
氦反应池气体流速 (mL/min)	4.3
动能歧视电压 (V)	5.0
元素数量	24 种分析物, 6 种 ISTD
总采集时间 (重复 3 次) (秒)	150

* 阴影部分的参数通过选择预设等离子体条件 HMI-4 进行预设定

ISIS-DS 参数		
定量环体积 (mL)	1.5	
	时间 (s)	泵速 (%)
载样	6	50
稳定	15	5
针头冲洗	30	5
针头冲洗 1	5	5
针头冲洗 2	5	5
可选的定量环针头冲洗	15	50
可选的定量环清洗	15	50

校准

本方法分析了 24 种元素和 6 个内标，分别为 Sc、Ge、Rh、In、Tb 和 Lu。多数痕量矿物元素的校准标样均使用安捷伦标准品配制，标准品包括：1000 mg/L Fe、K、Ca、Na、Mg；10 mg/L As、Ba、Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Mo、Pb、Sb、Se、Ti、V、Zn；基体为 10% HNO₃（部件号 5183-4688）。Spex 单元素标准品 (SPEX CertiPrep, Metuchen, NJ) 用于添加 Hg 和 Sn（各 1000 mg/L）、P (10000 mg/L) 以及 Na 和 Ca（各 1000 mg/L）。Ti 和 B (1000 mg/L) 的单元素标准品购自 Fisher Scientific 公司。

Ti、V、Cr、Mn、Co、Cu、Zn、As、Se、Mo、Cd、Sn、Sb、Ba、Ti、Pb 元素在 0-100 µg/L 的范围内进行了 5 点校准；B 元素在 0-500 µg/L 的范围内进行了 5 点校准；Mg、P、K、Fe 元素在 0-10000 µg/L 的范围内进行了 5 点校准；Hg 元素在 0-2 µg/L 的范

围内进行了 5 点校准。Na 元素在 0-200000 µg/L 的范围内进行了 6 点校准；Ca 元素在 0-100000 µg/L 的范围内进行了 6 点校准。

结果与讨论

表 2. 校准系数、方法检测限和背景等效浓度数据。所有元素均在 He 模式下测量

质量	元素	R	DL (ppb)	BEC (ppb)
9	Be	0.999957	0.140	0.051
11	B	0.999716	0.283	1.981
23	Na	1.00000	18.50	240.9
24	Mg	0.99979	0.180	0.532
27	Al	0.999916	0.036	0.362
28	Si	0.999966	62.57	651.3
31	P	0.999943	11.50	5.487
39	K	0.999901	17.39	372.7
44	Ca	0.999999	24.39	85.92
47	Ti	0.999959	0.255	0.261
51	V	0.999871	0.028	0.081
52	Cr	0.999796	0.088	0.294
55	Mn	0.999905	0.008	0.055
56	Fe	0.99989	0.254	1.026
59	Co	0.999971	0.008	0.005
60	Ni	0.999941	0.022	0.093
63	Cu	0.999956	0.033	0.109
66	Zn	0.99984	0.085	0.313
75	As	0.999974	0.010	0.017
78	Se	0.999892	0.223	0.415
95	Mo	0.999879	0.009	0.004
107	Ag	0.999943	0.001	0.002
111	Cd	0.999873	0.001	0.004
118	Sn	0.999930	0.004	0.013
121	Sb	0.999847	0.005	0.004
137	Ba	0.999884	0.008	0.003
201	Hg	0.998411	0.028	0.029
205	Tl	0.999834	0.001	0.004
208	Pb	0.999904	0.002	0.018
232	Th	0.999946	0.002	0.011
238	U	0.999995	0.001	0.004

几种元素的代表性校准曲线如图 1 和图 2 所示。

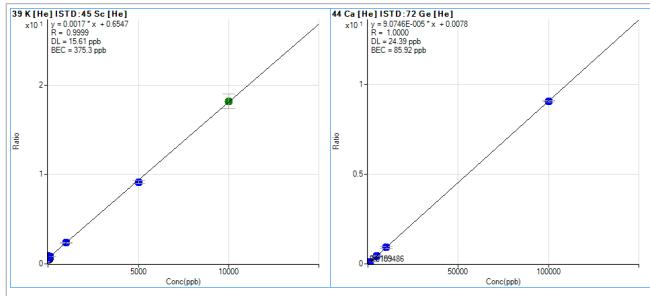


图 1. K 和 Ca 的校准曲线, 表明这两种元素分别在最大 10 mg/L 和 100 mg/L 的常量元素范围内有出色的线性

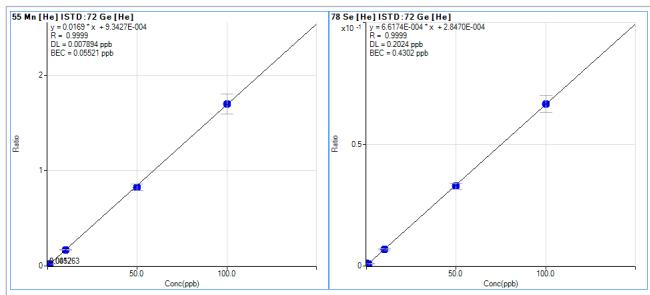


图 2. 低浓度元素 Mn 和 Se 的校准曲线, 表明这两种元素在 100 $\mu\text{g/L}$ 的范围内有出色的线性

方法验证

在开始分析市售乳制品样品之前, 将七个 NIST 1549a 样品作为仪器检查样品进行分析。表 3 的结果表明所有标准元素均达到了良好的准确度, 回收率均在标准值的 $\pm 5\%$ 以内。对于大多数元素来说, 精密度约为 3% RSD 甚至更小。这些结果证实 7900 ICP-MS 适用于进行消解牛奶样品的常规测量。

表 3. 7 个 NIST 1549a 消解液样品测量的定量结果、回收率和精密度

元素	NIST 1549a			
	实测浓度 (ng/L) $n = 7$ (ppm)	RSD (%)	标准浓度 (ppm)	回收率 (%)
23 Na [He]	3176	2.43	3176 ± 58	99.99
24 Mg [He]	865	1.54	892 ± 62	97.02
31 P [He]	7751	1.99	7600 ± 500	101.99
39 K [He]	11837	2.31	11920 ± 430	99.30
44 Ca [He]	8798	2.12	8810 ± 240	99.86
55 Mn [He]	0.179	3.07	0.184 ± 0.024	97.03
66 Zn [He]	32.6	1.74	33.8 ± 2.3	96.44
78 Se [He]	0.241	2.36	0.242 ± 0.026	99.78
137 Ba [He]	0.575	3.02	0.566 ± 0.039	101.58

在整个分析序列中, 每隔 10 个样品测量一次连续校准验证 (CCV) 标准品。如图 3 所示, 所有元素的 CCV 回收率均在 $\pm 10\%$ 的限值内。

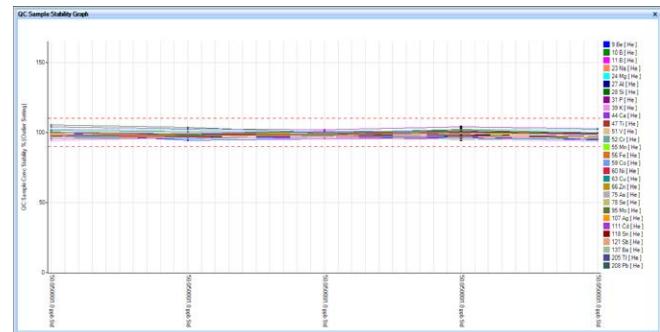


图 3. 3 小时序列的 CCV 回收率。红线显示的是 $\pm 10\%$ 对照限

实际样品的分析

这种方法可用于分析牛奶和乳制品样品消解物。样品中检测浓度高于检测限 (DL) 的元素列于表 4 中。将这些数据与已发表文献 [1] 比较后发现, 市售全脂牛奶和脱脂牛奶的结果均处于此前发表的范围内。Khan 等人 [1] 对微量元素的报告值分别为 Zn 3535.6-4754.3 ng/g、Se 679.1-1424.8 ng/g、Cu 84.5-718.3 ng/g、Mn 64.1-236.9 ng/g 以及 Ba 91.0-163.1 ng/g。作者指出, 他们所得的牛奶样品中 Se、Mn 和 Cu 元素的值略高于引用文献中的值, 这一点也与本研究中获得的结果一致。

表 4. 市售牛奶和奶粉中多元素的定量结果 (平均实测浓度 (n = 3))。阴影行中的结果单位为 mg/kg (ppm)。此外所有其他结果的单位为 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (ppb)

元素	速溶脱脂奶粉	酪乳粉	全脂羊奶粉	甜奶油酪乳粉	脱脂奶粉	全脂牛奶	脱脂牛奶
11 B	3053	2931	2337	2490	2182	443.5	406.4
23 Na	3919	3870	2804	4335	3871	371	378
24 Mg	1152	1017	1094	931	1091	106	107
31 P	10215	90965	8221	8161	9845	965	985
39 K	15827	30554	15912	14590	17195	1519	1560
44 Ca	11762	9963	8486	7950	11077	1104	1123
47 Ti	442.5	221.2	201.3	256.3	253.2	< DL	< DL
51 V	24.40	25.55	27.95	28.97	15.29	9.51	9.70
52 Cr	< DL	< DL	< DL	712.7	< DL	< DL	< DL
55 Mn	170.1	220.3	292.9	193.7	219.2	20.20	19.86
56 Fe	1836	6468	2401	9760	1935	285.0	306.7
59 Co	5.90	5.75	< DL	8.45	< DL	< DL	< DL
63 Cu	308.1	609.5	899.6	485.8	391.7	35.94	66.12
66 Zn	41	30	27	28	41	4.0	4.0
75 As	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL
78 Se	365.8	349.8	188.0	418.3	526.4	31.15	28.91
95 Mo	319.7	1946	104.7	2440	299.1	39.92	34.33
111 Cd	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL
118 Sn	3.98	18.23	12.56	5.59	12.36	< DL	2.89
121 Sb	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL
137 Ba	862.0	970.9	523.7	498.7	694.9	77.87	85.69
202 Hg	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL
205 Tl	3.49	2.34	4.87	2.46	2.57	0.58	0.49
208 Pb	2.39	3.39	3.85	3.03	1.96	0.61	1.27

结论

Agilent 7900 ICP-MS 配备可选 UHMI 和 ISIS 3 不连续采样附件，可成功用于各种牛奶和乳制品样品的快速、常规分析。鉴于 7900 ICP-MS 具有高达 11 个数量级的超大动态范围、高灵敏度和低背景，Na、K 和 Ca 等常量元素可作为痕量元素，在同一次分析运行中采用同一套操作条件进行测定。7900 ICP-MS 具有以下特性：

- 自动调谐和预设等离子体模式有助于简单的方法开发与更高的简便易用性
- 针对关键元素的单分析模式和可靠的干扰消除功能：He 模式提供绝对可信的数据质量
- NIST SRM 1549a 全脂奶粉中所有标准常量和痕量元素均获得优异的准确度和精密度
- 分析速度快，分析 24 种分析物和 6 种内标元素时每个样品的运行时间为 150 秒，是高样品通量实验室的理想之选

参考文献

1. Khan, N.; Jeong, I. S.; Hwang, I. M.; Kim, J. S.; Choi, S. H.; Nho, E. Y.; Choi, J. Y.; Park, K. S.; Kim, K. S. *Food Chem.* 2014, 147, 220-224

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

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, 2015
2015 年 9 月 29 日, 中国出版
出版号: 5991-6185CHCN



Agilent Technologies