

使用配备 MSIS 附件的 Agilent 5110 SVDV ICP-OES 同时测定鱼样品中的氢化物和非氢化物元素

应用简报

食品安全

作者

Neli Drvodelic

安捷伦科技公司
澳大利亚墨尔本



前言

食品中各种元素（包括营养元素、微量元素和有毒元素）的检测是一类应用广泛的分析，对于确保这些产品的质量控制非常重要。

配备氢化物发生附件的 ICP-OES 通常用于测定食品中可形成氢化物的元素，与传统雾化技术相比，其性能更高，检测限更低。但是，同时测定氢化物和非氢化物元素的分析更耗时，也更复杂。本研究使用传统进样系统在一次分析中同时测定 Cd、Cr、Cu、Ni、Fe、Pb 和 Zn 等元素。然后，在安装氢化物发生附件的情况下测定 As、Se、Hg 和 Sn 等可形成氢化物的元素。对于日常需要同时分析样品中可形成氢化物的元素和不可形成氢化物的元素的实验室而言，在两种进样系统之间切换造成了大量的时间损失。



Agilent Technologies

安捷伦多模式进样系统 (MSIS) 是一套灵活的进样系统，可安装在 ICP-OES 上，用于氢化物和非氢化物元素的检测。该系统可在三种模式下运行：传统雾化模式、氢化物发生模式和双重模式。在双重模式下运行时，可同时测定氢化物和非氢化物元素，省去了复杂、耗时的进样系统更换过程，且不影响灵敏度，缩短了仪器停机时间。

Agilent 5110 同步垂直双向观测 (SVDV) ICP-OES 非常适用于食品检测实验室，可提供准确的结果、较快的分析速度和较低的运行成本。与使用水平炬管的大多数双向观测 ICP-OES 系统相比，稳定的垂直炬管提高了基质处理能力。这意味着可获得无与伦比的测量结果，只需较少的清洁和维护，并且能够延长炬管寿命。5110 SVDV ICP-OES 采用智能光谱组合 (DSC) 技术，该技术可在单次读数中采集等离子体的径向和轴向观测数据，有助于方法开发、缩短分析时间和减少氩气消耗。这使得 5110 SVDV ICP-OES 成为需要高通量和优异分析性能的食品检测实验室的理想选择。

为证实配备 MSIS 附件的 Agilent 5110 SVDV ICP-OES 的性能，本研究在单次分析运行中对鱼组织有证标准物质 (CRM) 中的各种氢化物和非氢化物元素进行了定量分析。

实验部分

仪器

所有测定均采用配备多模式进样系统 (MSIS) 附件和 SPS 4 自动进样器的 Agilent 5110 同步垂直双向观测 (SVDV) ICP-OES。在双重模式下运行 MSIS，该进样系统由 SeaSpray 雾化器和带有内径 1.8 mm 中心管的炬管组成。

为测定 As、Se、Hg、Sn 和标准雾化元素，对实验条件进行了优化。所使用的仪器及方法参数如表 1 所示。

表 1. Agilent 5110 SVDV ICP-OES 仪器操作条件

参数	设置
读取时间 (s)	20
重复次数	3
样品提升延迟 (s)	30
稳定时间 (s)	25
冲洗时间 (s)	50
泵速 (rpm)	25 (5 通道泵)
快速泵	关闭
RF 功率 (kW)	1.4
等离子体流速 (L/min)	12
雾化气流速 (L/min)	0.65
辅助气流速 (L/min)	1
雾化样品管线	白色/白色
氢化物样品管线	黑色/黑色
氢化物还原物管线	黑色/黑色
背景校正	拟合

样品前处理

利用出自加拿大国家研究委员会 (加拿大安大略省渥太华) 的 DORM-4 鱼组织有证标准物质 (CRM) 对方法的准确度和精密度的进行验证。称取约 0.2 g CRM 于微波容器中，加入 2.5 mL HNO₃ (69%) 和 1 mL H₂O₂ (> 30% w/v)。利用 Milestone UltraWAVE 单反应室 (SRC) 微波消解系统按照表 2 列出的加热条件对 CRM 进行消解。该系统同时用作微波腔和反应容器，可实现高温运行。由于使用 45 bar 的氮气压力对单反应室加压以确保消解完全，因此无需密封反应瓶。

微波消解后，将消解液转移至 50 mL 容量瓶中，加入 1.25 mL HCl (32%) 进行酸化，并用 18.2 MΩ 的去离子水稀释至刻度。分析前，将该溶液静置至少 30 分钟。最终酸浓度为 5% HNO₃ 和 2.5% HCl。同时按照指定的微波消解程序得到试剂空白。

表 2. Milestone UltraWAVE 微波消解系统参数

参数	设置
程序升温时间 (min)	10
温度 (°C)	200
保持时间 (min)	10
程序降温时间 (min)	10
总时间 (min)	30

做样品加标实验以验证方法对 Sn 和 Pb 的分析性能，因为这两种元素的浓度接近 MDL（最低检测限）。用 1000 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液，分别在 1 $\mu\text{g/L}$ 和 20 $\mu\text{g/L}$ 对 Sn 和 Pb 进行加标实验。

校准标样和试剂

用 1000 mg/L 单元素储备液 (Merck, UK) 配制浓度分别为 5、20、50 和 100 $\mu\text{g/L}$ 的一系列多元素工作标样。采用与样品相同的方式对标样进行处理，向其中加入预还原溶液（如下所述）。工作标样用 5% HNO_3 和 2.5% HCl 进行配制。

将 2% L-半胱氨酸和 4% 酒石酸用作预还原溶液，并在线添加，如图 1 所示。在制备预还原溶液时，将 20 mL 10% L-半胱氨酸溶液（溶于 2% HCl 中）加入 4 g 酒石酸中，再用去离子水定容至 100 mL。

利用硼氢化钠 (NaBH_4) 作为还原剂以生成气态金属氢化物。还原剂溶液包含溶于 0.5% NaOH (w/v) 的 1.5% NaBH_4 (w/v)，其中 NaBH_4 用作还原剂， NaOH 用作稳定剂。

氢化物发生过程

在本研究中，氢化物发生过程包括两步：酸化和氢化物物发生。

氢化物发生反应的效率取决于分析物的氧化态，在较低的氧化态下氢化物的发生效率更高。 HCl 用于酸化样品并将氧化态的分析物还原（如样品前处理过程中所概述）。

酸化后，将样品与还原剂溶液（上述 NaBH_4 和 NaOH 溶液）混合。 NaBH_4 与酸反应生成氢，氢与低氧化态分析物形成氢化物（例如，砷化氢 AsH_3 和硒化氢 SeH_3 ）。

通过将含有 L-半胱氨酸和酒石酸的预还原溶液与样品在线混合，完成氢化物发生步骤。这样提高了氢化物发生过程的效率，改善了测定氢化物元素的灵敏度和传统雾化元素（特别是 Cu）的线性。

本应用中使用的 MSIS 的设置如图 1 所示。在双重模式下运行时，对于预还原溶液、样品（传统雾化和氢化物发生样品）、还原剂和废液需要采用五通道蠕动泵。所有管线均不封闭，因此雾化样品和气态氢化物均由氦气带入等离子体中。

在 MSIS 设置中，用于额外溶液的管线以用于预还原溶液。该溶液与样品的混合发生于 MSIS 雾化室之前的一根长 FEP 样品毛细管中，该毛细管被制成线圈以有利于混合，如图 1 中的红色部分所示。

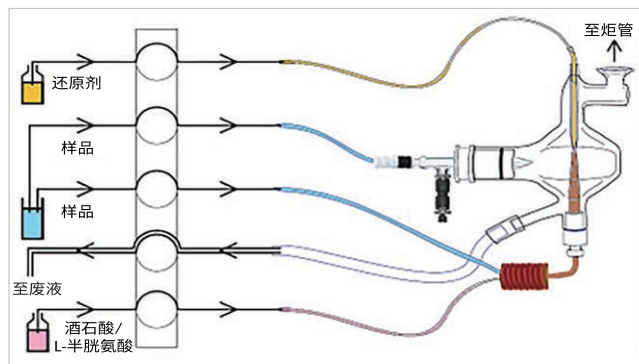


图 1. 用于双重模式的 MSIS 设置，包括在线预还原混合溶液

结果与讨论

CRM 回收率

在双重模式下利用 MSIS 通过单次测量来测定鱼组织 CRM 中的所有氢化物和非氢化物元素。此分析中一共测定 CRM 三次，并计算每种分析物的平均浓度、标准偏差和回收率。表 3 所示的值表明样品稀释了 250 倍。

鱼 CRM 中的 As、Se 和 Hg 等可形成氢化物的元素以及标准雾化元素的回收率结果处于标准值的 $\pm 10\%$ 以内。

Sn 和 Pb 的浓度接近 MDL，因此对 CRM 样品进行加标使其浓度分别达到 1 $\mu\text{g/L}$ 和 20 $\mu\text{g/L}$ 。表 4 为鱼组织 CRM 中 Sn 和 Pb 的加标回收率，其中所有实测回收率均处于标准值的 $\pm 10\%$ 以内。

优异的回收率结果表明，MSIS 附件能够在使用标准雾化法测定的元素的同时通过氢化物发生法测定 As、Se、Hg 和 Sn 等元素，并在较宽的浓度范围内获得优异的回收率。这样在分析可形成氢化物的元素和不可形成氢化物的元素时，无需在不同的进样系统之间进行切换，可快速简便地进行食品样品的多元素分析。

表 3. DORM-4 鱼组织 CRM 中可形成氢化物的元素和不可形成氢化物的元素的回收率

元素与波长 (nm)	标准值 (mg/kg)	实测结果 (mg/kg)	平均回收率 (%)
As 188.980	6.87±0.44	6.88±0.38	100
As 193.696	6.87±0.44	6.84±0.38	100
Hg 184.887	0.41±0.036	0.392±0.012	95
Hg 194.164	0.41±0.04	0.380±0.007	92
Se 196.026	3.45±0.40	3.31±0.22	96
Sn 189.925	0.06±0.02	< LOQ	-
Cd 214.439	0.30±0.02	0.286±0.01	96
Cr 267.716	1.87±0.16	1.98±0.08	106
Cu 327.395	15.7±0.46	15.0±0.37	96
Fe 238.204	343±20	333±17	97
Mn 257.610	3.17±0.26	3.07±0.15	97
Pb 220.353	0.40±0.062	< LOQ	-
Ni 231.604	1.34±0.14	1.40±0.08	104
Zn 213.857	52.2±3.2	48.9±1.1	94

表 4. DORM-4 鱼组织 CRM 中 Sn 和 Pb 的加标回收率结果

元素与波长 (nm)	加标浓度 (µg/L)	样品浓度 (µg/L)	实测加标浓度 (µg/L)	SD (µg/L)	加标回收率 (%)
Sn 189.925	1.0	0.50	1.48	0.021	98
Pb 220.353	20	0.40	21.6	0.068	106

方法检测限 (MDL)

重复测定空白溶液 10 次 (读数时间 20 秒), 以此计算 3σ 方法检测限 (MDL)。该方法获得的 MDL 足以同时测定氢化物元素和非氢化物元素, 并且还可通过调整各元素的化学反应来进一步改善 MDL。

在三个不连续的日期内测定 MDL 三次, 结果如表 5 所示。所有波长下均获得了优异的 MDL。

结果表明, 配备 MSIS 附件的 5110 ICP-OES 在同时测定低浓度 As、Se、Hg 和 Sn 等可形成氢化物的元素以及不可形成氢化物的元素时具有高灵敏度。

表 5. 使用 MSIS 在双重模式下测定氢化物和非氢化物元素的 Agilent 5110 SVDV ICP-OES 方法检测限

元素与波长 (nm)	MDL (µg/L)
As 193.696	0.17
As 188.980	0.14
Hg 194.164	0.01
Hg 184.887	0.08
Se 196.026	0.42
Sn 189.925	0.10
Cd 214.439	0.09
Cr 267.716	0.29
Cu 327.395	0.34
Fe 238.204	0.24
Mn 257.610	0.03
Ni 231.604	0.97
Pb 220.834	0.98
Zn 213.857	0.26

线性动态范围

所有元素的校准曲线均呈线性, 相关系数大于 0.999, 且每个校准点的校准误差小于 10%。表 6 汇总了所有元素的校准标样浓度范围以及获得的相关系数。图 2 为 As、Hg、Se 和 Sn 的校准曲线。这些结果表明配备 MSIS 附件的 5110 ICP-OES 能够使氢化物和非氢化物元素在宽校准范围内获得优异的线性。

表 6. 使用 MSIS 在双重模式下获得的氢化物和非氢化物元素的校准曲线及相关系数

元素与波长 (nm)	标样浓度范围 (µg/L)	线性相关系数 (r)
As 188.980	0-100	0.99978
As 193.696	0-100	1.00000
Hg 184.887	0-100	1.00000
Hg 194.164	0-100	0.99994
Se 196.026	0-100	0.99946
Sn 189.925	0-100	0.99998
Cd 214.439	0-100	0.99994
Cr 267.716	0-100	0.99987
Cu 327.395	0-100	0.99969
Fe 238.204	0-100	0.99988

表续于下页...

...续表

Mn 257.610	0-100	0.99984
Pb 220.353	0-100	0.99962
Ni 231.604	0-100	0.99980
Zn 213.857	0-100	0.99986

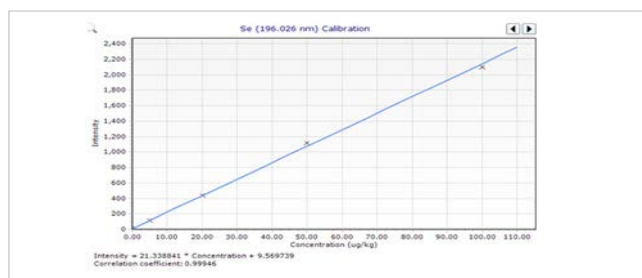
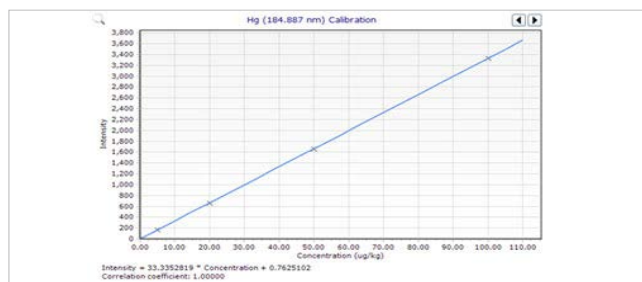
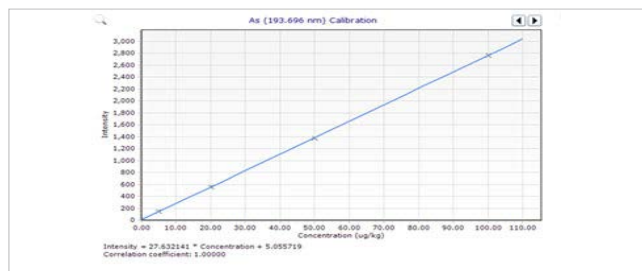


图 2. As 193.696 nm、Hg 184.887 nm、Se 196.026 nm 和 Sn 189.925 nm 的线性校准曲线

结论

本研究使用配备 MSIS 附件的 Agilent 5110 SVDV ICP-OES 通过单次分析运行对鱼组织 CRM 中的各种可形成氯化物的元素和不可形成氯化物的元素进行定量分析。配备 MSIS 的方法实现了更快的分析时间、更高的性能和简单可靠的操作。该设置非常适合用于大量食品样品的筛查，可满足通过氢化物发生法和标准雾化法同时对元素进行日常测定的日益严苛的要求。

本研究获得了以下几项重要发现：

- 使用双重模式 MSIS 设置使所有元素均获得了优异的准确度和精密度
- 通过氢化物发生法和传统雾化法测定的较宽浓度范围内的元素的回收率结果均处于标准值和加标值的 $\pm 10\%$ 以内
- 实现了高灵敏度、优异的线性和低检测限，表明 MSIS 附件即使在双重模式下运行也能获得较高的分析性能

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，2017
2017年3月8日，中国出版
出版号：5991-7788CHCN