

增强 ICP-MS 对食品样品的分析能力

应用简报

食品检测

作者

Sebastien Sannac, Jean Pierre
Lener and Jerome Darrouzes

Agilent Technologies
Paris, France



前言

为了保障食品安全和人类健康，对各种类型食品中的元素组成进行准确表征是非常必要的。由于不同类型食品中各种元素浓度范围差异很大，因此需采用多样的检测技术对样品进行表征。本文中，我们探讨了只使用一套安捷伦 ICP-MS 对所有必要的元素进行测定的可能性。Agilent 7700 ICP-MS 和 Agilent 7800 ICP-MS 分别配备了具有 9 和 10 个数量级动态范围的检测器，为痕量元素和主要元素的同时测定提供了可能。

等离子体和样品基质所产生的干扰问题是食品分析中的另一大挑战。本研究使用单一的池气体——氦气，对干扰消除能力进行了研究。



Agilent Technologies

我们也研究了不连续取样系统提高样品通量的性能。采用安捷伦 ISIS-DS 不连续取样系统，对其通过最小化分析过程中的溶液吸取和冲洗时间以减少样品总体分析时间的能力进行了评估。

实验部分

标准品和样品准备

作为该项工作的一部分，对四种认证标准物质(CRM)进行了分析。这四种标准物质分别为 NIST SRM 1548a (典型食物，美国)、NIST SRM 2976 (贝类组织)、NRC DORM3 (鱼肉组织，加拿大) 和 NIST SRM 8415 (全蛋)。取每种 CRM 各 250 mg，加入 3 mL 硝酸和 1 mL 过氧化氢进行微波消解 (详情见表 1)。消解后的样品用去离子水定容至 50 mL，最终所得样品的基质浓度在 5 g/L 以内。使用 6% HNO₃ 和 0.5% HCl 稀释多元素标准品溶液配制浓度范围为 1-50 µg/L (用于主要元素测定时浓度还要提高 100 倍) 和 0.5-5 µg/L (用于 Hg 元素测定) 的系列校准溶液。标准品基质与样品基质无需匹配。

表 1. 食品 CRM 样品的微波消解详细程序

步骤	时间 (分钟)	功率 (W)
1	10	280
2	5	0
3	10	550
4	5	0
5	6	720
6	7	0
7	10	280

仪器

采用 Agilent 7700x ICP-MS 进行所有测定，该系统拥有特色的第三代八极杆反应系统 (ORS³)，并配备了标准样品引入系统 (MicroMist 玻璃同心雾化器、石英 Peltier 冷却雾化室、具有 2.5 毫米内径喷嘴的石英炬管)。氧化物比值设定为 0.8% (CeO⁺/Ce⁺)，

从而实现样品在等离子体内的高效分解以及最小的基质效应。为了抑制干扰，ORS³ 体系只在氦气碰撞模式下工作，能够通过动能歧视 (KED) 原理将等离子体和基质来源的多原子干扰去除。表 2 中总结了仪器的操作条件。

表 2. Agilent 7700x ICP-MS 操作参数

参数	数值
等离子体功率	1550 W
等离子体气体流速	15.0 L/min
辅助气流速	1.0 L/min
载气流速	0.89 L/min
稀释气流速	0.15 L/min
采样深度	8.0 mm
雾化室温度	2 °C
KED	3 V
氦气流速	4.5 mL/min

与反应性池气体相比，氦气模式在食品样品分析方面具有多种关键优势

- 氦气模式能够对所有多原子干扰进行有效去除，不只是去除活性多原子干扰
- 因为氦气是惰性的，因此除基质因素外并不会产生新的干扰
- 与反应性池气体不同，氦气不会与其他分析物发生反应，从而确保了分析的一致性和可预测性

不受多原子干扰影响的元素的测定也可以使用氦气模式。但是，为了获得更好的检测限，采用无气体模式对其进行测定。在样品测定过程中，系统可以根据需要自动在无气体模式和氦气模式之间的进行转换，从而实现在最佳条件下对所有元素进行测定，避免了对某一待测样品进行多次测定的麻烦。模式间的切换非常迅速 (约 5 秒)，因此样品通量不会受到明显影响。

ISIS-DS 不连续取样系统

图 1 是安捷伦 ISIS-DS 系统的基本操作示意图。初期方法建立后，该系统能够大幅提高样品通量。首先样品被高速 ISIS 泵 (P1) 迅速吸取至进样环中，同时空白载气和在线内标被持续泵入雾化器中 (P2)。然后旋转 6 通阀将载气切入进样环，推动样品进入雾化器。与此同时，自动进样器针头进入淋洗位置，并在下一个样品开始前进行淋洗。ISIS-DS 为该分析提供了以下多种优势：

- 样品吸取和淋洗时间显著缩短，从而实现了非常快速的分析
- 降低了 ICP-MS 采样锥和透镜在样品基质中的暴露时间，从而增强了仪器的长期稳定性
- 由于去除了进样路径中的蠕动泵管线，减少了样品残留
- 减少了进样系统的维护和清洗

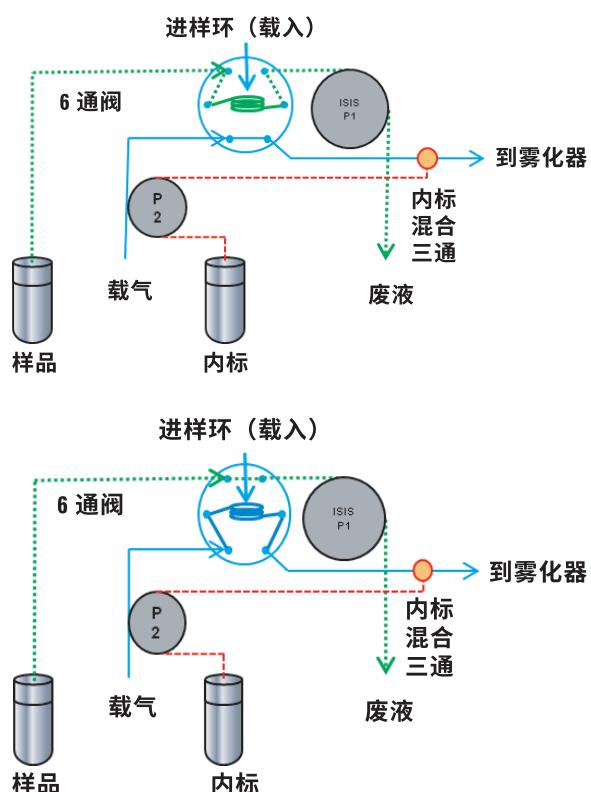


图 1. 安捷伦 ISIS-DS 不连续取样系统的工作原理

结果与讨论

校准

表 3 显示了校准曲线的详细数据。图 2 所示的是几种典型元素的校准曲线。主要元素 (Ca、K、Mg、Na) 浓度最高到 5 mg/L，而痕量元素最高到 50 µg/L。图中显示出该仪器系统具有卓越的灵敏度，其检测限为 ng/L 级 (ppt)。

表 3. 校准曲线的详细数据。R 表示的是线性相关系数。DL 是以空白信号标准差的 3 倍计算所得的检测限

质量数	元素	调谐步骤	R	检测限 (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	无气体	0.99998	0.0022
107	Ag	无气体	1.00000	0.016
111	Cd	无气体	1.00000	0.0007
118	Sn	无气体	1.00000	0.0028
121	Sb	无气体	0.99999	0.0005
137	Ba	无气体	1.00000	0.0020
201	Hg	无气体	0.99960	0.0030
208	Pb	无气体	1.00000	0.0013

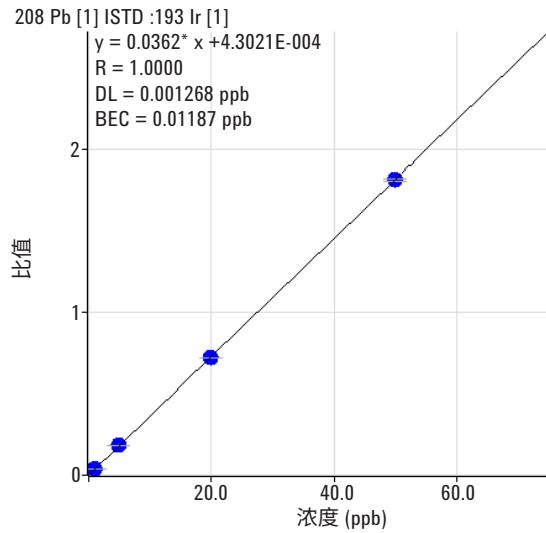
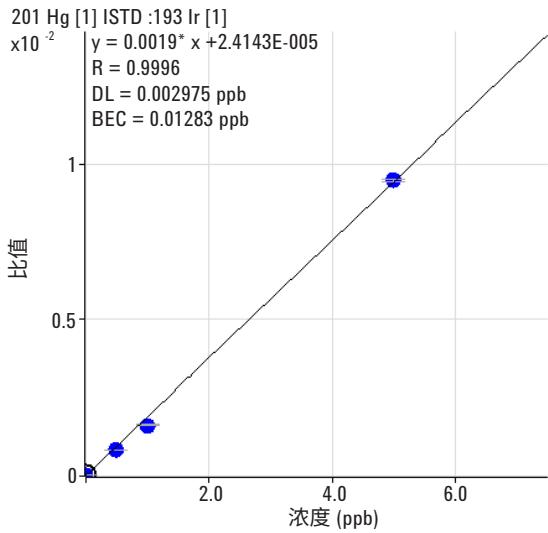
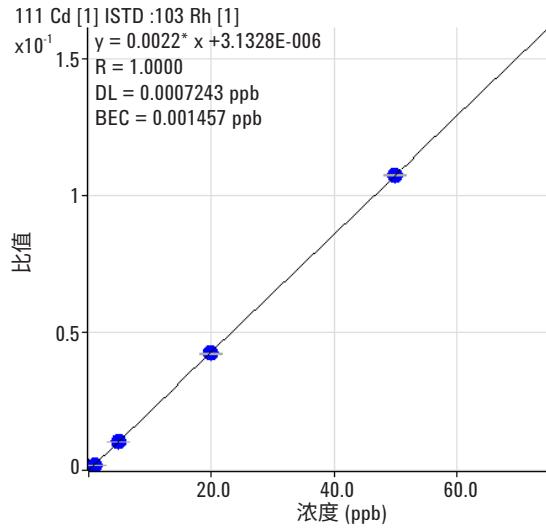
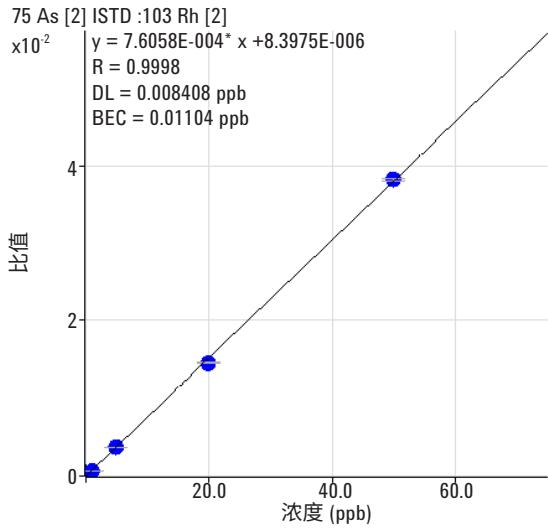
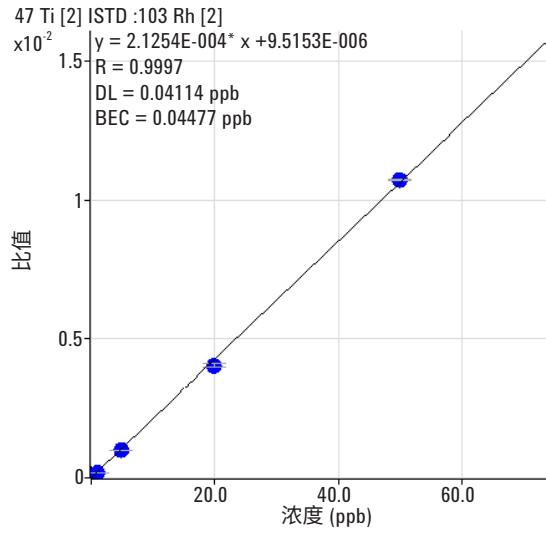
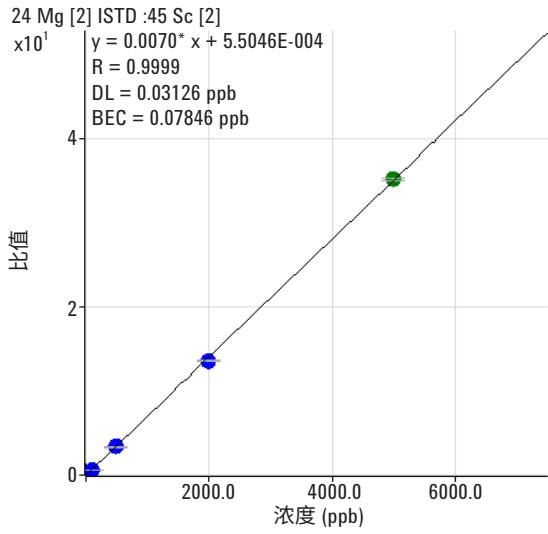


图 2. 食品 CRM 样品分析得到的典型校准曲线

干扰抑制

首先进行了样品初测，以评估单独使用氦气模式测定时对干扰的抑制效果。对 CRM 样品中各元素的多个同位素进行了监测和比较，结果见表 4。

表 4. 元素与其同位素浓度测值比较 ($\mu\text{g/L}$)

	DORM3	SRM2976	SRM8415	SRM1548a
24 Mg	2781.99	22407.90	1501.30	2717.79
26 Mg	2749.48	23311.89	1531.20	2660.32
差异度 (%)	1	-4	-2	2
43 Ca	6249.01	35189.24	10744.70	7489.41
44 Ca	6511.34	34589.19	11192.78	7532.89
差异度 (%)	-4	2	-4	-1
47 Ti	142.90	21.38	43.91	10.91
49 Ti	152.40	22.49	42.85	11.40
差异度 (%)	-7	-5	2	-5
52 Cr	6.72	2.65	2.16	0.57
53 Cr	6.74	2.58	1.99	0.42
差异度 (%)	0	3	8	27
56 Fe	1150.83	990.14	576.99	182.53
57 Fe	1109.94	966.56	564.96	180.04
差异度 (%)	4	2	2	1
60 Ni	4.46	4.39	1.11	5.48
62 Ni	4.45	4.45	1.10	5.44
差异度 (%)	0	-1	1	1
63 Cu	49.67	19.86	15.23	11.61
65 Cu	49.50	19.83	15.16	11.60
差异度 (%)	0	0	0	0

如表 4 中的数据结果所示，不同同位素得到的浓度值高度一致，从而证实氦气模式测定对不同基质中的多元素干扰的有效抑制。相反，在单四级杆 ICP-MS 系统中，H₂ 或 NH₃ 等反应性气体是不能够被用于同时消除多种同位素所受的未知多元素干扰的。利用多种同位素对同一种元素进行定量，对比所得数据，得到了高度一致的结果，说明测得的元素含量并未受到任何干扰的影响。7700/7800 ICP-MS 是目前唯一能够只使用氦气有效抑制多种同位素受到的多元素干扰的系统。

方法验证

表 5 比较了每种 CRM 样品的测定值与认证值的最终结果。

所有 CRM 中各元素的浓度测定值都与认证值极好地吻合，包括了主要元素 (Ca、K、Mg 或 Na)、受干扰元素 (As、Se 和 Fe 等) 以及不受干扰元素 (Hg、Pb 等)。这个结果充分证实了 Agilent 7700x ICP-MS 系统能够通过单次分析出色的实现各种食品类型中不同浓度水平的多种元素的测定。

食品分析中不连续进样装置的应用

在使用 ISIS-DS 之前，上述方法中单个样品分析时间为 5 分钟。使用 ISIS-DS 系统之后，整个样品分析时间缩减为 1.2 分钟。ISIS-DS 能够显著缩小单个样品的分析时间，但是对系统的其他性能不会产生负面影响，如不会影响氦气模式下的消除干扰能力，对广泛食品样品中痕量元素、主要元素和受干扰元素的同时测定能力。表 6 总结了 ISIS-DS 方法所用的参数。

表 5. 认证标准物质中所有分析元素的实测值与认证值的对比（单位：mg/kg，* 指 % 含量）

	SRM 1548a 典型食物		SRM 2976 肌肉组织		DORM3 鱼组织		SRM 8415 全蛋	
	测量值	认证值	测量值	认证值	测量值	认证值	测量值	认证值
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	-	-

表 6. ISIS-DS 方法参数

参数	数值
载入时间	12 s
载入速度	1.0 rps
针头清洗时间	6 s
针头清洗速度	0.2 rps
清洗后时间	10 s
清洗后速度	0.5 s

结论

食品样品的基质非常复杂，是一类挑战性非常强的元素分析样品。尤其是试图利用单一分析技术分析这类基质组成复杂、元素浓度范围宽以及存在潜在基质干扰的样品时，这种挑战性就更加突出。使用标准设置，以无气体模式和氦气模式运行的 Agilent 7700x ICP-MS 被证实能够简单且准确地测定多种食品认证标准物质中的所有标定元素。它可以实现高灵敏度测定和 ppt (ng/L) 级的低检测限，同时还具有高动态范围，能够测定高 ppm 级元素。ISIS-DS 不连续进样装置的使用不会对仪器测定方法的性能产生负面影响，却能够显著降低单个样品测定时间（由 5 分钟缩减为 1.2 分钟）。

**Agilent 7800 ICP-MS
已得到验证**



本文档中列出的结果均由 7700x 获得，但经验证后得知性能参数同样适用于配备 ISIS3 的 7800 ICP-MS 及更新型号。

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 6 月 21 日，中国出版
出版号：5991-0107CHCN



Agilent Technologies