

# 采用 ICP-MS 的集成进样系统-不连续进样 (ISIS-DS) 对茶叶浸泡液中的 13 种痕量元素进行直接分析

## 应用简报

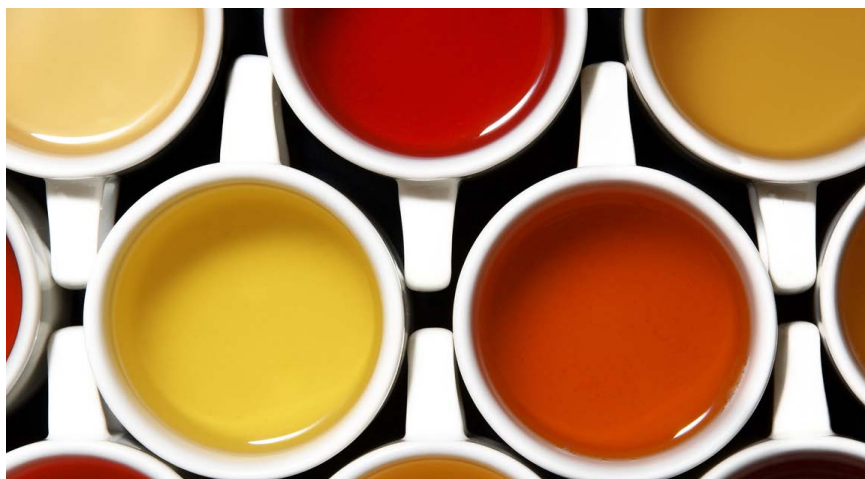
食品检测与农业

### 作者

Raquel F. Milani、Leandro I. Peron、  
Elisabete S. Saron、Marcelo A.  
Morgano Instituto de Tecnologia  
de Alimentos, Campinas SP, Brasil

Fabio F. Silva  
安捷伦科技 (巴西) 有限公司  
São Paulo, SP, Brasil

Solange Cadore  
Universidade Estadual de Campinas,  
Campinas, SP, Brasil



## 前言

茶叶因其抗氧化活性以及含有一些微量营养素，比如矿物质、黄酮类以及儿茶酚，使其消费日趋增长，因此对经过浸泡的茶叶、花或根部的前处理液的分析具有重要科学价值 [1]。已有研究表明，草本植物中存在潜在的有毒和累积性物质，如无机污染物 [2]。这些污染物源自草本茶生产过程中的各个环节，也包括土壤、水、肥料以及工业排放的大气 [3]。根据其浓度的不同，潜在的有毒元素对人体健康损害程度也有所不同，轻则肝脏和肾脏机能障碍，重则致癌。不过，茶叶中的污染物并不是都能被浸泡出来。大多数残留有毒物的浓度很低，因此降低了饮茶所带来的风险。

Agilent 7800 ICP-MS  
已得到验证



Agilent Technologies

评价茶叶浸泡液中痕量多元素浓度最常用的方法之一就是样品消解后用 ICP-MS 检测。这种方法需要微波消解系统和试剂，比如浓酸和氧化剂。整个过程中，样品的稀释因子可能达到 10-100 倍。这种方法需要较长的运行时间和过量的试剂，因此往往导致方法的检测限较差。反之，直接分析法也会使性能大打折扣，比如精度和长期稳定性下降、残留物积聚以及维护成本增加等。

用于 7700x/7800 ICP-MS 的安捷伦集成进样系统 (ISIS) 配件采用不连续进样 (DS) 模式进行直接分析。其优点在于样品消耗量准确，避免了在 ICP-MS 进样系统中引入不必要的样品。而且，DS 模式能够保持仪器性能，当配合使用独特的 ORS<sup>3</sup> 和 He 碰撞气体时，将实现高速分析。

采用惰性碰撞气体（氦气）高效运行的碰撞池与不连续进样之间的协同作用有利于获得优异的检测限、精度和通量等卓越性能。本应用简报通过证实氦碰撞模式与不连续进样结合的优点，建立了一个简单易用、无多元素干扰的茶叶浸泡液中 13 种元素的测定方法，并对其进行了验证。

## 实验

Agilent 7700x ICP-MS 系统配备带标准样品引入系统的安捷伦 I-AS 自动进样器，样品引入系统中包括 MicroMist 玻璃同心雾化器、石英双通道雾室、带稀释端口的连接管、2.5 mm 内径的石英炬管和标准镍锥。使用设置一个蠕动泵和一个 6 通切换阀的 ISIS 附件实现不连续进样 (DS)。不连续进样与 ICP-MS 结合后，系统只输送所需要的样品量，这不仅使运行时间以及样品负载量降至最低，而且也提高了生产率并进一步改善了长期基质耐受性。ISIS-DS 可使用预配置的 ISIS 管线工具包，从而简化安装和使用过程。

图 1 为 ISIS-DS 系统的工作原理图。虽然系统中有内标和载体溶液的连续液流，但样品仍在 6 通阀的载样位置填充定量环。随后，阀切换至进样位置，使载体溶液通过样品定量环，使其推动样品进入雾化器中。

有关 ISIS-DS 操作的详细信息，请参见之前的文献 [4,5]。

使用 ICP-MS MassHunter 软件按照食品和临床应用预先设置的方法进行 7700x 的调谐。本方法使用了无气体、氦气和 HEHe 模式，调谐条件列于表 1。

校准时，将 13 种元素分为两组：一组是低含量范围 (0、0.1、0.5、1、5、10 和 100  $\mu\text{g/L}$ )，包括 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb 和 Se。另一组是较高含量范围 (0、10、100、250、500、1000 和 2000  $\mu\text{g/L}$ )，包括 Al、Ba、Fe、Mn 和 Zn。两条分析曲线的样品均在 0.2% v/v  $\text{HNO}_3$  中配制。方法中不需要进行基质匹配或重新校准。内标混合溶液含有 Sc、Ge 和 Y，各浓度均为 250  $\mu\text{g/L}$ ，在线加入。

初始校准后，连续测定分析空白溶液 10 次，用其标准偏差 (s) 计算检测限 ( $\text{DL} = 3 \times s$ ) 和定量限 ( $\text{QL} = 10 \times s$ )。利用变异系数 ( $n = 16$  的 CV) 计算重复性。由于缺少这类基质的有证标准物质，因此采用分析物加标的回收率评价方法的准确度。为了获得精度和准确度，向样品浸泡液中加入不同浓度的分析物：As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb 和 Se (浓度为 10 和 50  $\mu\text{g/L}$ )；Al、Ba、Fe、Mn 和 Zn (浓度为 250 和 500  $\mu\text{g/L}$ )。

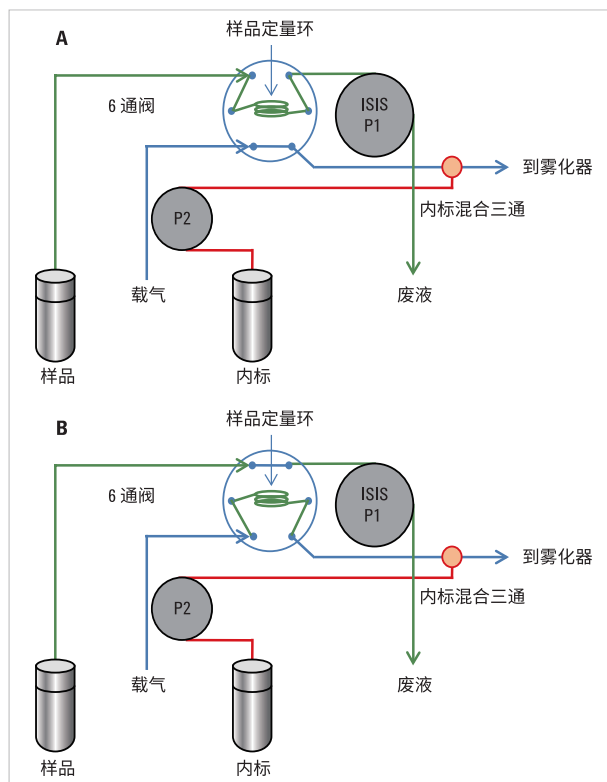


图 1. 在 DS 模式下运行的 ISIS：阀处于载样位置 (A) 和进样位置 (B)

表 1. Agilent 7700x ICP-MS 和 ISIS-DS 操作条件

Agilent 7700x 参数	
RF 功率	1550 W
载气流速	1.1 L/min
元素/内标数量	13/3
重复/峰型模式/吹扫	3/3/100
读取时间	60 s
池调谐模式	无气体/He/HEHe
不同模式之间转换时间 (无气体/He/HEHe)	5 s
HEHe 模式下的 He 池流量	10 mL/min
HEHe 模式下的动能歧视	7 V
He 模式下的 He 池流量	5 mL/min
He 模式下的动能歧视	5 V
安捷伦 ISIS-DS 参数	
定量环体积和尺寸	150/30 (μL/cm)
提升时间	20 s
采集延迟	20 s
冲洗时间	采集时预取样清洗

使用四种不同种类的茶叶 (见表 2) 验证了方法性能。本研究试验了三种来自本地市场不同商标的茶 (2013 Campinas, SP - Brazil), 每个牌子的茶叶, 配制三种浸泡液。浸泡液的前处理如下: 1.5 g 样品 (相当于一个商品茶叶袋) 在 200 mL 去离子水 (18.2 MW.cm) 中煮沸 3 分钟。冷却后将浸泡液酸化 (HNO<sub>3</sub> 0.2% v/v), 然后通过 250 μm 的高分子膜过滤并转移到自动进样器样品瓶中。

表 2. 方法应用中的茶叶样品

蜜蜂花	香蜂花叶
茴香	茴芹果
花和果	苹果果
	玫瑰茄花
	狗蔷薇花和果
	酸橙果皮
	柠檬果皮
	甜叶菊
红色	野茶树的茎和叶

## 结果与讨论

这种应用的常规方法要求高通量、低检测限和低变异系数。以下将讨论所有这些性能数据。

### 生产率和稳定性

在一个分析流程中, 样品前处理是最耗时的步骤之一。直接进样法取代常规的消解法, 分析时间大大缩短。Agilent 7700/7800 ICP-MS 的部分标准配置, 如 MicroMist 雾化器、珀尔帖冷却双通道雾室、高基质进样 (HMI) 系统、宽直径 (内径 2.5 mm) 炬管中心管以及固态 RF (27 MHz) 发生器, 为本研究所用挑战性基质的分析提供稳定性能起到了重要的保障作用。这些配置创造了一个非常稳定的等离子体, 其 CeO<sup>+</sup>/Ce<sup>+</sup> 值低于 1.5%。即使具备了这样稳定的等离子体性能, 但对于长时间的茶叶样品直接引入, 可能也会引起采样锥的堵塞以及内标的不稳定问题。这将需要维护, 并且还要停工进行清洗或更换进样部件。采用 ISIS-DS, 将引入到 ICP-MS 的样品量减少为 1/4-1/3, 从而解决这些问题, 增强系统的稳定性。从图 2 显示的 2 小时期间内标的波动曲线可以估算系统的稳定性。

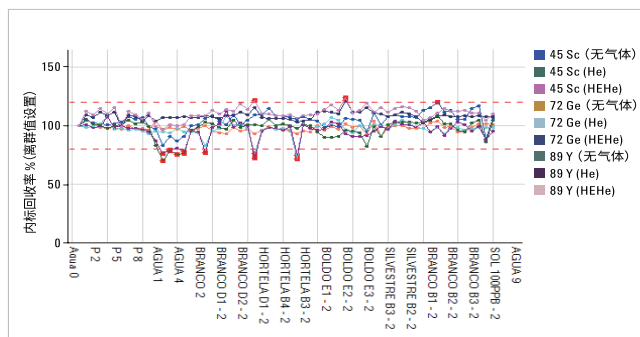


图 2. 所有样品校准空白归一化的内标回收率

就每个样品的总分析时间 (样品提升、稳定、读数和清洗时间) 进行比较, DS-ICP-MS 比常规 ICP-MS 缩短了 30% 的运行时间 (136 秒对 197 秒)。这只有通过 DS 模式下的 ISIS 才能达到。当然, ORS<sup>3</sup> 的作用也很重要, 因为它仅使用不同的氦气模式 (普通 He 模式和 HEHe 模式) 就可以解决几乎所有多原子干扰, 并且其容量很小, 可在大约 5 秒内实现无气体、He 和 HEHe 模式之间的转换。分析人员在同一个方法中可以选择多种模式, 分析时间不会明显增加。

就食品质量控制而言，有些元素可能是有毒污染物，如 Al、As、Ba、Cd、Hg、Ni 和 Pb；有些元素则是营养元素，如 Fe、Mn 和 Zn；或乃至二者兼备者，如 Cu、Cr 和 Se。通常，样品中污染物的含量很低，而营养元素可能含量较高。这是食品分析要面对的一种挑战，因为很难用单一的仪器在单一的方法中兼顾不同的浓度范围。Agilent 7700/7800 ICP-MS 的双级检测器对于所有这些不同浓度范围都能够获得线性 ( $R^2$ ) 大于 0.9999 的校准曲线。

### 检测限、精度和回收率

茶叶样品的直接分析使样品处理最小化，降低了化学处理所带来的污染和毒害风险。而且，该方法不需要稀释，因此改善了检测限。池模式之间的快速转换使用户能够在三种不同的调谐模式之间选择最适宜的一种模式进行分析。以  $^{52}\text{Cr}^+$  为例，它会受  $^{12}\text{C}^{40}\text{Ar}^+$  的严重干扰，但是在本应用中，利用 He 模式就可轻松对 Cr 进行定量；而茶叶浸泡液分析中， $^{202}\text{Hg}^+$  没有多原子干扰，可以在无气体模式直接测定。这种特性降低了检测限。降低检测限的另一个挑战是来自非控制环境中潜在的污染物。受此影响的元素包括 Al、Cu、Mn 和 Zn。表 3 给出的是检测限、定量限和其他性能指标，以及所研究分析物的最佳分析条件。

使用本方法提出的条件，精度可以保持在 20% 以内，回收率介于 82%-121% 之间。

表 3. 分析条件和性能测试

同位素	反应池	ISTD	限度 ( $\mu\text{g/L}$ )		精密度 (%)	回收率 (%)	
			检测限 (3s)	定量限 (10s)		浓度 1	浓度 2
$^{27}\text{Al}$	He	$^{72}\text{Ge}$	6	20	13	103±5	99±3
$^{52}\text{Cr}$	He	-	0.09	0.29	17	85±1	91±1
$^{55}\text{Mn}$	He	$^{72}\text{Ge}$	0.11	0.38	11	87±4	89±6
$^{56}\text{Fe}$	HEHe	$^{72}\text{Ge}$	0.66	2.2	8	85±4	92±3
$^{60}\text{Ni}$	He	-	0.63	2.1	10	82±1	89±1
$^{63}\text{Cu}$	-	$^{72}\text{Ge}$	0.51	1.7	2	95±5	92±1
$^{66}\text{Zn}$	He	$^{72}\text{Ge}$	10	35	15	95±6	95±3
$^{75}\text{As}$	HEHe	$^{88}\text{Y}$	0.14	0.46	4	96±2	104±2
$^{80}\text{Se}$	HEHe	-	0.15	0.50	3	106±2	110.5±0.4
$^{111}\text{Cd}$	-	$^{72}\text{Ge}$	0.016	0.053	4	99±1	100±1
$^{138}\text{Ba}$	He	$^{72}\text{Ge}$	0.60	2.0	12	110±8	111±3
$^{202}\text{Hg}$	-	$^{45}\text{Sc}$	0.10	0.34	9	111±4	121.0±0.4
$^{206}\text{Pb}$	HEHe	$^{72}\text{Ge}$	0.12	0.39	6	112±3	113±2

## 样品分析

优化分析条件并评价方法性能之后，对选定的四种不同茶叶的三个样品进行了分析，每个样品一式三份，用于验证该方法对实际样品分析的可行性。表 4 列出了分析结果。

数据表明了本方法的可行性，使用不连续进样系统 ISIS-DS（没有样品稀释）对几个浓度非常低的元素进行定量，包括那些对人体健康存在危险的元素（比如 As、Cd、Cr、Hg 和 Pb）。

结果表明，不同茶叶浸泡液之间元素浓度范围变化很大。红茶的浸泡液中，Al、As、Cr、Mn、Ni 和 Pb 的浓度最高。然而，所测定的样品元素浓度值均没有超出 Resolution 12/11 国家限定的最高值：600  $\mu\text{g As/L}$ 、600  $\mu\text{g Pb/L}$ 、400  $\mu\text{g Cd/L}$  [7]。

表 4. 所分析茶叶浸泡液的平均结果和浓度范围

元素	平均结果和范围 (n = 3, µg/L)			
	蜜蜂花	茴香	花和果	红色
Al	ND < 20	32 (31-34)	28 (24-32)	954 (882-1033)
As	ND < 0.46	ND < 0.46	0.18 (ND < 0.46-0.53)	0.76 (ND < 0.46-1.8)
Ba	16 (8.2-21)	7.7 (7.0-8.1)	103 (89-111)	15(13-20)
Cd	0.093 (ND < 0.053-0.21)	ND < 0.053	0.021 (ND < 0.053-0.063)	ND < 0.053
Cr	ND < 0.29	ND < 0.29	0.33 (ND < 0.29-0.53)	0.66 (0.58-0.74)
Cu	7.7 (5.2-9.2)	21 (19-22)	9.8 (6.1-13)	6.3 (4.5-9.7)
Fe	18 (11-24)	53 (27-70)	91 (70-102)	65(47-81)
Hg	ND < 0.34	ND < 0.34	ND < 0.34	ND < 0.34
Mn	509 (157-896)	56 (47-62)	405 (357-434)	1020 (951-1131)
Ni	ND < 2.1	ND < 2.1	3.2 (2.1-4.5)	19(16-22)
Pb	0.43 (ND < 0.39-0.86)	ND < 0.39	0.22 (ND < 0.39-0.65)	0.78 (ND < 0.39-1.3)
Se	ND < 0.50	ND < 0.50	ND < 0.50	ND < 0.50
Zn	21 (ND < 35-62)	42 (37-46)	ND < 35	30 (ND < 35-45)

\*ND = 未检出

## 结论

本应用简报介绍了一种采用 ISIS-DS 直接分析茶叶浸泡液中 13 种潜在毒性元素和营养元素总浓度的分析方法的建立和验证。该方法的显著优点是减少了循环时间和样品处理。所有 13 种元素的痕量值都低于已发布的法规限量 [7]。

本方法具有很好的精度和准确度，可以用于检测茶叶浸泡液，也可以用于其他饮料样品比如咖啡和果汁。

## 参考文献

1. R. Bunkova, I. Marova, M. Nemeč "Antimutagenic properties of green tea" *Plant Foods for Human Nutrition* 60:25-29, 2005
2. T. Karak, R.M.Bhagat "Trace elements in tea leaves, made tea and tea infusion: A review" *Food Research International* 43:2234-2252, 2010
3. W.Y. Han, M.A.L.F. Shi Yz, J.Y. Ruan "Arsenic, cadmium, chromium, cobalt, and copper in different types of Chinese tea" *Bulletins of Environmental Contamination and Toxicology* 75:272-277, 2005
4. S. Wilbur 和 C. Jones, "Maximizing Productivity in High Matrix Samples using the Agilent 7700x ICP-MS with ISIS Discrete Sampling: EPA 6020A Compliant Analysis in Less Than 2 Minutes per Sample" (使用带 ISIS 不连续进样系统的 Agilent 7700x ICP-MS 最大程度提高基质样品的分析效率: 按照 EPA 6020A 可在 2 分钟内完成单个样品的分析), 安捷伦科技公司出版物 5990-5437EN
5. S. Wilbur, T. Kuwabara, and T. Sakai, "HighSpeed Environmental Analysis Using the Agilent 7500cx with Integrated Sample Introduction System – Discrete Sampling (ISIS–DS)" Agilent Technologies publication 5990-3678EN
6. FAO/WHO Summary Evaluation Performed by the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). Maastricht, The Netherlands, 2012
7. Limites Máximos de Contaminantes Inorgânicos em Alimentos, Regulamento Técnico MERCOSUL, Resolução 012/2011. Assunção, Paraguai, 2011



**Agilent 7800 ICP-MS  
已得到验证**

本资料中列出的结果均由 7700x 获得，但经验证后得知性能参数同样适用于 7800 ICP-MS。

**[www.agilent.com](http://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）公司，2017  
2017 年 7 月 3 日，中国出版  
出版号：5991-3252CHCN