

# 采用配备不连续进样和自动稀释功能的 ICP-MS/MS 对食品进行自动化分析

使用配备 AVS MS 和 ADS 2 的 Agilent 9500 ICP-MS/MS 进行快速、准确且符合 AOAC 标准的食品分析



## 作者

Santhosh Siva  
安捷伦科技有限公司

## 前言

生产商和监管机构有义务确保食品安全和人体健康。为保护公众健康，制造商和生产商需遵循严格的测试程序，例如使用 ICP-MS 分析食品中重金属的 AOAC 官方方法 2015.01<sup>[1]</sup>。近年来，全球多项举措致力于强化现有法规并进一步降低污染物限值，例如美国食品药品监督管理局的“零污染计划”。实现这些日益严格的目标，取决于能够提供更高性能、更高灵敏度和更高准确度的分析仪器。同时，食品检测实验室正在积极追求更高的分析效率和工作流程效率，以应对不断变化的分析需求。

为支持这些目标, Agilent 9500 串联四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS) 与智能稀释系统 (ADS 2) 完美组合, 可简化方法、提高分析效率并提供高质量结果。借助 9500 仪器独特的双池耦合碰撞反应系统 (DCS) 以及高性能氦气碰撞模式 (AHM) 和空气反应模式, 可有效消除多原子和双电荷干扰, 并提升低质量端元素灵敏度<sup>[2,3]</sup>。此外, ADS 2 通过从储备液自动配制校准溶液、在分析前预稀释样品以及对超出校准范围的任何样品进行二次稀释, 简化了样品前处理过程。这些技术共同支持更快、更可靠地交付准确结果。

本研究选取多种有证标准物质 (SRMs) 来代表食品检测实验室可能分析的不同样品类型, 并对方法进行验证。鉴于此类实验室通常要求高分析效率, 因此优化了 9500 ICP-MS/MS 的配置和分析方法, 以大幅提高样品通量。该方法的性能通过了 AOAC 2015.01 的验证。

## 实验部分

### 样品

使用购自美国国家标准技术研究院 (NIST, Gaithersburg, USA) 的多种食品基质 SRMs 作为样品。这些 SRMs 包括 NIST 1566b 牡蛎组织、NIST 1573a 番茄叶和 NIST 2976 贻贝组织中的微量元素与甲基汞。

### 样品前处理

样品前处理按照 AOAC 2015.01 方法中规定的步骤进行。使用美国 CEM 公司的 MARS 6 密闭容器微波消解系统对三种样品类型进行消解。在每个 75 mL PFA 内衬的 MARS Xpress 消解罐中准确称入约 0.25 g 食品样品。然后, 向每个消解罐中加入 4 mL HNO<sub>3</sub>、1 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 0.1 mL 50 mg/L 金 (Au) 与镧 (Lu) 溶液。Au 用于稳定汞 (Hg), Lu 作为加标物。测定 Lu 是为了检验挥发性元素经样品前处理后的回收率。

每批消解包含三个试剂空白。样品采用微波辅助消解, 程序如下: 25 分钟内升温至 200 °C, 然后在 200 °C 下保持 15 分钟。消解并充分冷却后, 将消解液定容至 20 mL (重量法), 然后在分析前稀释四倍, 最终稀释倍数约为 320。

### 标样与内标

虽然 AOAC 2015.01 方法只要求对食品样品中的砷 (As)、镉 (Cd)、汞 (Hg) 和铅 (Pb) 进行定量, 并以 Lu 作为加标物, 但分析中还纳入了许多其他元素, 如表 1 所示。

通过稀释安捷伦环境校准标样配制多元素储备液。使用 Hg、Lu 和 Au 的单元素储备液 (Kanto Chemical, Japan) 配制第二份含 Hg 和 Lu 的校准储备液。上述溶液也用于配制 50 mg/L 的 Au 和 Lu 消解前加标溶液。使用 ADS 2 将这些储备液自动稀释 400 倍、250 倍、25 倍、2.5 倍和 1 倍 (未稀释), 以建立所需的校准曲线 (表 1)。对于连续校准验证 (CCV) 溶液, 多元素储备液和含 Hg 的第二份校准储备液分别被自动稀释 2.5 倍和 2 倍。每运行八个样品即插入一个包含两个 CCVs 的质量控制 (QC) 模块。

使用 5% HNO<sub>3</sub> 和 20% 乙酸 (Kanto Chemical, Japan) 将含有 Sc、Ge、Rh 和 Bi 的安捷伦内标 (ISTD) 混合液稀释至 100 µg/L。内标溶液通过集成的安捷伦 AVS MS 不连续进样附件在线引入。若有任何被测分析物浓度超出校准范围 (表 1), 样品将由 ADS 2 自动稀释并重新测定。

表 1. NIST 食品 SRMs 中各被测元素的校准范围

元素	校准范围 (µg/L)
Fe	10-2500
V、Cr、Mn、Co、Ni、Zn、As、Se、Mo、Ag、Cd、Sb、Pb、Tl、Th、U	0.1-25
Hg	0.01-1
Lu	1-100

### 仪器

在配备独特双池耦合碰撞反应系统 (DCS) 碰撞/反应池 (CRC) 的 Agilent 9500 ICP-MS/MS 上进行分析。为提高样品通量并尽可能减少操作人员参与, 9500 配备了集成的安捷伦 AVS MS 不连续进样附件、SPS 4 自动进样器以及带有 2.5 mL 定量环的 ADS 2 自动稀释器 (图 1)。



图 1. 配备集成式 AVS MS、ADS 2 自动稀释器和 SPS 4 自动进样器的 Agilent 9500 ICP-MS/MS

样品引入系统包括标准 MicroMist 玻璃同心雾化器、温控石英雾化室以及配备 2.5 mm 内径中心管的石英炬管。接口使用镀镍铜采样锥和镍截取锥。9500 ICP-MS/MS 在 AHM 和空气反应模式下使用默认设置运行，并利用 Agilent OpenLab ICP-MS 软件的自动调谐程序进行调谐。仪器操作参数列于表 2。

表 2. Agilent 9500 ICP-MS/MS 操作条件。使用 Agilent OpenLab ICP-MS 软件中自带的“食品/临床”应用方法，无需进一步调整模式选择或参数

变量	设置
等离子体预设	通用
RF 功率 (W)	1550
采样深度 (mm)	12.0
雾化气流量 (L/min)	1.15
AHM 下的 He 流量 (mL/min)	14
空气反应模式下的空气流量 (mL/min)	0.45
透镜与池调谐	自动调谐

## ADS 2

ADS 2 有效地减少了操作人员在准备 ICP-MS 或 ICP-MS/MS 定量方法时必须执行的手动稀释溶液的工作量，让他们有更多时间专注于其他任务。有关该自动稀释器的功能特性，请参阅相关技术概述深入了解<sup>[4]</sup>。

本研究中，ADS 2 用于自动制备校准溶液，并在分析前对样品和 QCs 进行预设稀释。ADS 2 完全集成于 OpenLab ICP-MS 并由该软件控制。本研究使用了预置方法（食品/临床）；OpenLab ICP-MS 中提供了多种此类标准方法供选择。选定后，预置方法会完成大部分仪器和分析物设定，仅需极少用户输入。

## 高性能氦气碰撞模式

高性能氦气碰撞模式 (AHM) 通过实时智能优化低质量数和高质量数元素的池条件，显著革新了基于氦气的干扰消除方法。AHM 对低质量数元素的灵敏度提升可达 20 倍，从而简化工作流程、缩短分析时间并提高数据质量。采用双重干扰消除方法 (KED + CID)<sup>[2]</sup>，9500 ICP-MS/MS 能在宽质量范围内增强多原子干扰消除并改善丰度灵敏度。

## 空气反应模式

安捷伦串联四极杆 ICP-MS 系统在 CRC 之前额外设有一个四极杆质量过滤器 (Q1)，用于控制进入池内并与池气体反应的离子。在这种串联质谱 (MS/MS) 模式下，反应池化学技术可更有效地消除干扰。然而，从单四极杆系统升级为串联质谱时，往往需要新的实验室基础设施来供应反应池气体，例如氧气 (O<sub>2</sub>)。9500 ICP-MS/MS 标配空气反应模式，利用环境空气作为 DCS 中的反应池气体。这一独特功能无需高纯度 O<sub>2</sub> 供应即可有效减少干扰，简化了操作，并可实现高效、稳定的干扰消除。

使用空气反应模式消除干扰的一个示例是抑制双电荷稀土元素 (REE<sup>2+</sup>) 离子干扰，例如 <sup>150</sup>Nd<sup>2+</sup> 和 <sup>150</sup>Sm<sup>2+</sup> 对 <sup>75</sup>As 的干扰，以及 <sup>156</sup>Gd<sup>2+</sup> 和 <sup>156</sup>Dy<sup>2+</sup> 对 <sup>78</sup>Se 的干扰。NIST 1573a 番茄叶中含有 Gd 和 Sm，表明某些食品中存在 REEs。稀释后，SRM 样品中分析物和干扰物的浓度约为：As 0.35 ppb、Se 0.17 ppb、Sm 0.59 ppb 和 Gd 0.5 ppb。

图 2 比较了在 REE<sup>2+</sup> 干扰存在下，采用 AHM 和空气反应模式获得的 As 和 Se 回收率。AHM 模式下，As 和 Se 的信号响应会因干扰物而增强，而空气反应模式可以避开这些干扰，回收率更接近 100% 即表明了这一点。有关空气反应模式的更多详细信息，请参阅其他资料<sup>[3]</sup>。

## 结果与讨论

### 检出限

表 3 列出了由 OpenLab ICP-MS 软件计算得到的检出限 (DL) 和背景等效浓度 (BEC)，以及根据 AOAC 方法计算得出的定量限 (LOQs)。LOQ 按 10 次方法空白测量结果标准偏差的 6 倍计算。

9500 ICP-MS/MS 的性能远超 AOAC 2015.01 方法中报告的 LOQs。此外，采用表中列出的积分时间，单个样品的平均分析时间约为 2 分 45 秒。这一采集时间比单四极杆 ICP-MS 上等效的多调谐方法快了 30 秒以上。

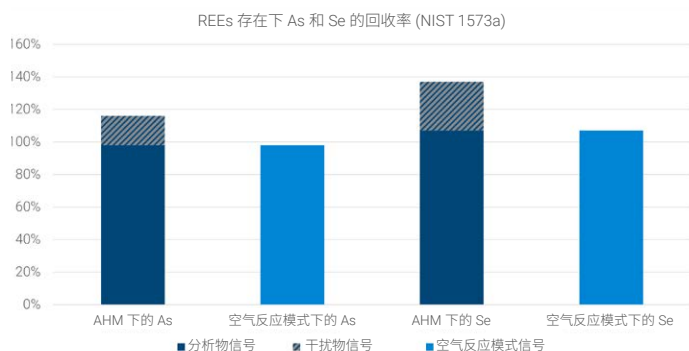


图 2. 使用 Agilent 9500 ICP-MS/MS 在 AHM (深蓝色) 和空气反应模式 (蓝色) 下测得的 NIST 1573a 番茄叶 (含高浓度 Sm 和 Gd) 中 As 和 Se 的回收率对比

表 3. Agilent 9500 ICP-MS/MS 的检出限、背景等效浓度以及根据 AOAC 2015.01 方法计算的定量限

元素	调谐模式	Q1	Q2	积分时间 (s)	ISTD	DL (ppb)	BEC (ppb)	LOQ (ppb)
V	AHM		51	0.3	45 Sc	0.0006	0.0005	0.001
Cr	AHM		52	0.3	72 Ge	0.004	0.029	0.03
Mn	AHM		55	0.3	72 Ge	0.001	0.008	0.02
Fe	AHM		56	0.3	72 Ge	0.02	0.2	0.2
Co	AHM		59	0.3	72 Ge	0.0007	0.001	0.0004
Ni	AHM		60	0.3	72 Ge	0.02	0.06	0.02
Cu	AHM		63	0.3	72 Ge	0.004	0.02	0.01
Zn	AHM		66	0.3	72 Ge	0.003	0.04	0.02
As	AHM		75	1	72 Ge	0.0006	0.001	0.003
As	空气	75	91	1	72 -> 88 Ge	0.0009	0.0008	0.007
Se	AHM		78	1	72 Ge	0.002	0.003	0.004
Se	空气	78	94	3	72 -> 88 Ge	0.003	0.0006	0.005
Se	空气	80	96	3	72 -> 88 Ge	0.001	0.0004	0.003
Mo	AHM		90	0.3	72 Ge	0.001	0.005	0.002
Ag	AHM		107	0.3	103 Rh	0.0009	0.001	0.03
Cd	AHM		111	2	103 Rh	0.0001	0.00008	0.0005
Lu	AHM		175	0.1	209 Bi	0.0005	0.0003	0.001
Hg	AHM		201	1	209 Bi	0.0005	0.0002	0.002
Tl	AHM		205	0.3	209 Bi	0.0003	0.0009	0.0007
Pb	AHM		208	1	209 Bi	0.0003	0.001	0.0009
Th	AHM		232	0.3	209 Bi	0.0002	0.0001	0.001
U	AHM		238	0.3	209 Bi	0.0000	0.00002	0.0005

## SRM 回收率

为验证方法的准确性，使用 9500 ICP-MS/MS 对三种食品 SRMs 的三份平行配制样品各测量三次。如表 4 所示，所有分析物的回收率均在 AOAC 方法规定的  $\pm 25\%$  容差范围内。由于每种 SRM 包含的分析物组合不同，空白单元格表示该 SRM 未提供该分析物的标准值。

样品在完成所述消解步骤后，以至少 320 倍的稀释倍数进行测定。若任一分析物的浓度超出校准范围，则使用 ADS 2 对

样品进行自动稀释并重新测量。表 4 中牡蛎组织中的 Cu 和 Zn、番茄叶中的 Mn 和 Zn，以及贻贝组织中的 Zn 结果均经 ADS 2 二次稀释后获得。从这些不同的测量结果中，为每种元素选取了最合适的数值。

AOAC 方法还要求在每批样品消解中加入 Lu 加标物，以确认分析过程中无挥发性元素损失。所有样品的 Lu 回收率均超过 98%，表明挥发性元素得到了很好的保留。

表 4. 三种 NIST 食品 SRMs 的平均回收率结果。平均浓度由三份平行消解样品各重复测量三次计算得出

元素和模式	牡蛎组织				番茄叶				贻贝组织			
	标准值 (mg/kg)	测定值 (mg/kg)	ADS 2 稀释	回收率 (%)	标准值 (mg/kg)	测定值 (mg/kg)	ADS 2 稀释	回收率 (%)	标准值 (mg/kg)	测定值 (mg/kg)	ADS 2 稀释	回收率 (%)
51 V [AHM]	0.577 ± 0.023	0.557 ± 0.032		95								
52 Cr [AHM]					1.988 ± 0.034	1.761 ± 0.049		89				
55 Mn [AHM]	18.5 ± 0.2	18.6 ± 0.4		100	246.3 ± 7.1	273.0 ± 2.1	100	111				
56 Fe [AHM]	205.8 ± 6.8	203.8 ± 1.1		100	367.5 ± 4.3	348.0 ± 4.7		95	171.0 ± 4.9	173.2 ± 4.9		100
59 Co [AHM]	0.371 ± 0.009	0.366 ± 0.009		99	0.5773 ± 0.0071	0.5392 ± 0.0052		93				
60 Ni [AHM]	1.04 ± 0.09	0.925 ± 0.03		89	1.582 ± 0.041	1.414 ± 0.018		89				
63 Cu [AHM]	71.6 ± 1.6	78.76 ± 4.01	400	110	4.70 ± 0.14	4.47 ± 0.06		95	4.02 ± 0.33	3.847 ± 0.09		96
66 Zn [AHM]	1424 ± 46	1528 ± 90	400	107	30.94 ± 0.55	26.82 ± 1.08	100	94	137 ± 13	158 ± 3.4	50	114
75 -> 91 As [空气]	7.65 ± 0.65	7.42 ± 0.27		97	0.1126 ± 0.0024	0.1098 ± 0.0041		98	13.3 ± 1.8	14.3 ± 0.4		108
78 -> 94 Se [空气]	2.06 ± 0.15	1.96 ± 0.08		95	0.0543 ± 0.0020	0.0583 ± 0.0007		107	1.80 ± 0.15	1.86 ± 0.04		103
111 Cd [AHM]	2.48 ± 0.08	2.49 ± 0.07		100	1.517 ± 0.027	1.460 ± 0.026		96	0.82 ± 0.16	0.894 ± 0.03		109
201 Hg [AHM]	0.0371 ± 0.0013	0.0342 ± 0.0021		92	0.0341 ± 0.0015	0.032 ± 0.0022		94	61.0 ± 3.6	61.6 ± 3.1		101
206 Pb [AHM]	0.308 ± 0.009	0.297 ± 0.009		96					1.19 ± 0.18	1.27 ± 0.07		106

## 稳定性

作为 AOAC 方法规定的 QC 程序的一部分，在校准后及每 10 个样品之后均测量一个 CCV 样品。如图 3 所示，全部九个 CCV 样品的回收率均在规定的  $\pm 15\%$  限度内。在长达 5.5 小

时的分析运行中，内标回收率也稳定保持在 87%–118%，完全满足 AOAC 60%–125% 的要求。这两组结果均证明了 9500 ICP-MS/MS 在食品分析中的稳健性。

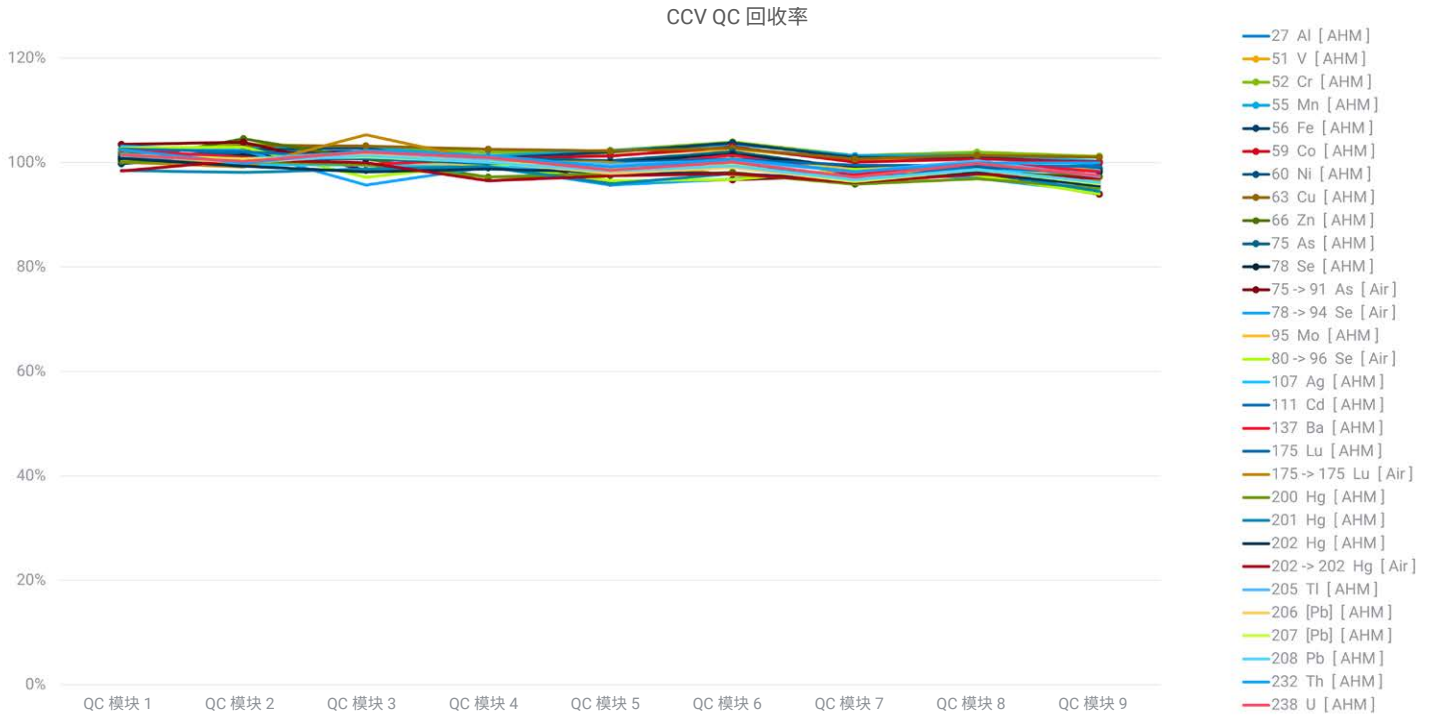


图 3.5.5 5.5 小时分析序列中的 CCV 回收率（含序列开始与结束时）

## 结论

配备双池耦合碰撞反应系统 (DCS) 的 Agilent 9500 ICP-MS/MS 依照 AOAC 标准方法，成功定量了多种食品基质中的各类金属元素。大部分元素在 AHM 模式下测定，而 As 和 Se 则在空气反应模式下利用环境空气进行准确的痕量分析，以消除严重的双电荷 REE 干扰。AHM 模式有效抑制了诸如 NaAr 对 Cu 的多原子干扰，即使对于 Na 浓度超过 Cu 浓度 20 倍以上的 NIST 1573a 番茄叶等样品也是如此。

两种 DCS 气体模式共同为常规食品分析提供了全面的干扰控制，食品 SRMs 中标准元素的回收率均在  $\pm 25\%$  偏差范围内即证明了这一点。

与单四极杆 ICP-MS 相比，DCS 在两种模式下的运行使每个样品的分析时间缩短了约 30 秒。通过安捷伦 AVS MS 不连续进样附件、SPS 4 自动进样器和 ADS 2 自动稀释器实现的自动化进一步提高了分析效率，并提供了可靠的结果，包括：

- As、Cd、Pb 和 Hg 的检出限远低于 AOAC 2015.01 中报告的 LOQs
- 有效消除  $\text{REE}^{2+}$  对 As 和 Se 的干扰

- 所有 SRMs 中 Lu 的回收率均超过 98%，表明挥发性元素在整个分析过程中得到了很好的保留
- 连续五小时以上的稳定运行，CCV 和 ISTD 回收率均保持在 AOAC 限值范围内

9500 ICP-MS/MS 通过 AHM 和空气反应模式控制干扰，实现了高通量、符合 AOAC 标准的食品分析，是追求速度、可靠性和准确性的实验室的理想选择。

## 参考文献

1. Association of Official Analytical Chemists (AOAC), Determination of Heavy Metals in Food by Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry: First Action 2015.01. *J. AOAC Int*, 98(4), **2015**, 1113–1120
2. 双池耦合碰撞反应系统 (DCS) 和高性能氦气碰撞模式 (AHM)，安捷伦出版物，[5994-8985ZH-CN](#)
3. 配备双池耦合碰撞反应系统的 Agilent 9500 ICP-MS/MS 空气反应模式，安捷伦出版物，[5994-8987ZH-CN](#)
4. 智能稀释系统 ADS 2 的性能和操作，安捷伦出版物，[5994-7211ZH-CN](#)

## 本应用中使用的产品

### 安捷伦产品

产品类型	描述	部件号
样品引入系统	石英样品引入系统, 用于 9500 ICP-MS	<a href="#">M5150-67107</a>
	MicroMist 雾化器, 用于 9500 ICP-MS	<a href="#">M5150-67024</a>
接口	ICP-MS 采样锥, 用于 9500 ICP-MS, 镀镍	<a href="#">M5150-67001</a>
	镍截取锥, 用于配备 u 透镜的 9500 ICP-MS	<a href="#">M5150-67005</a>
	提取 Omega 透镜组件, u 透镜, 不锈钢基座	<a href="#">M5150-67022</a>
管线工具包	易安装蠕动泵管, PVC 材质, 白色/白色, 内径 1.02 mm, 用于样品	<a href="#">5005-0020</a>
	易安装蠕动泵管, PVC 材质, 蓝色/橙色, 内径 0.25 mm, 用于内标	<a href="#">5005-0021</a>
	易安装蠕动泵管, 米色热塑性材质, 黄色/蓝色, 内径 1.52 mm, 用于排废	<a href="#">5005-0022</a>
	样品定量环, 用于 ADS 2/AVS MS, 2.50 mL, 内径 1.00 mm	<a href="#">5005-0427</a>
	AVS MS 预配置管线工具包, 用于 9500 ICP-MS	<a href="#">M5171-67001</a>
瓶工具包	稀释液/载液 6 L 瓶工具包, 包括 6 L 罐、GL45 StaySafe 溶剂瓶安全盖、接头和放空阀	<a href="#">5005-0435</a>
	用于 ICP-MS 的稀释液 2 L PFA 瓶工具包, 包括 2 L PFA 瓶、GL45 StaySafe 溶剂瓶安全盖、接头和放空阀	<a href="#">5005-0436</a>
	废液容器工具包, 包括 10 L 废液瓶、S60 StaySafe 溶剂瓶安全盖、接头和酸蒸气过滤器	<a href="#">5005-0437</a>
化学标准品	内标混合溶液	<a href="#">5183-4681</a>
	环境校准标样	<a href="#">5183-4688</a>

查找当地的安捷伦客户中心:

[www.agilent.com/chem/contactus-cn](http://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](mailto:LSCA-China_800@agilent.com)

在线询价:

[www.agilent.com/chem/erfq-cn](http://www.agilent.com/chem/erfq-cn)

[www.agilent.com/chem/9500icpqqq](http://www.agilent.com/chem/9500icpqqq)

DE-013656

本文中的信息、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, 2026  
2026 年 6 月 1 日, 中国出版  
5994-9095ZHCN