

使用 ICP-OES 对动物饲料中的微量金属进行多元素分析

一种使用 Agilent 5110 VDV ICP-OES 的快速、简单的低成本方法，适用于高通量实验室



作者

Peter Riles,
安捷伦科技公司,
澳大利亚墨尔本

前言

微量金属检测对于确保加工动物饲料的质量和安全性非常重要。通常，制造商对原料进行分析，对生产过程进行监控，并对最终产品进行质量保证/质量控制 (QA/QC) 测试。如果最终产品不符合微量金属规格，则需要通过进一步检测确定污染源。

本应用旨在满足测定动物饲料产品中痕量元素的市场需求。AOAC International 985.01 标准“Metals and Other Metals in Plants and Pet Foods”（《植物和宠物食品中的金属及其他金属》）^[3] 中规定了用于测定硼、钙、铜、钾、镁、锰、磷和锌的典型仪器参数。在适用的情况下，使用 AOAC 方法的建议。

在本研究中，使用配备 AVS 7 的 Agilent 5110 VDV ICP-OES 对五种动物饲料有证标准物质 (CRM) 中的 23 种元素进行测定。

实验部分

仪器

Agilent 5110 垂直双向观测 (VDV) 配备可选的 AVS 7 切换阀。5110 系统使用易安装炬管，该炬管一旦插入，将自动与仪器的光学元件对齐并自动连接所有气体。此炬管消除了设置仪器时不同操作人员引起的人为误差，可实现快速启动。质量流量控制器用于所有炬管气体，在相当长的时间里具有出色的等离子体稳定性，并且可以带来可重现的结果。

完全集成的 AVS 7 切换阀采用二位七通阀和高速正排量泵 (PDP)，可快速填充样品定量环。通过分析过程中精准气泡注入控制，这种 AVS 能够有效缩短样品提升、稳定时间和清洗延时，从而实现高精度的分析。与其他阀系统上的典型真空泵相比，PDP 可靠性更高，所需的维护更少。AVS 7 完全集成于 ICP-OES 硬件中，并可通过 Agilent ICP Expert 软件进行控制，因此易于设置和操作。阀系统自动将样品输送至雾化器。

每个样品的分析时间和氩气消耗量列于表 1 中 (15 次分析的平均时间)。在计算氩气消耗量时，考虑到流入仪器的所有气流，以确保准确计算氩气消耗量。其中考虑到使用气体的所有光学元件吹扫和冷却功能。

表 1. 配备 AVS 7 的 5110 VDV ICP-OES 的分析时间和氩气用量

参数	5110 VDV ICP-OES
每个样品的分析时间 (s)	64
每个样品的氩气用量 (L)	24

在方法开发过程中，选择合适的参数和观测模式以实现最佳性能。表 2 概述了本研究中分析的所有元素的波长、所选背景校正和观测模式以及相应的内标。对常量元素进行径向分析，而对痕量元素进行轴向分析。AOAC 985.01 方法提出了一些元素的典型仪器参数。方法中考虑到了这些建议。而对硼、钙、铜、镁和锌选择替代波长，以最大程度扩展线性动态范围。

利用钇和铋作为内标，两者浓度均为 10 mg/L。使用钇校正离子态波长，而使用铋校正原子态波长。一些例外是由于易电离元素 (EIE) 对离子发射谱线的影响，其中 Bi 被证明是更合适的内标。采用这种方法是因为 EIE (特别是钾和钙) 能够增强软分析谱线的信号，例如铜 327.395 nm 和铋 223.061 nm。铋能够很好地校正这种增强效应，因为它在等离子体中的反应类似。

表 2. 元素、波长、背景选择、内标和观测模式设置

元素和波长 (nm)	背景校正方法	内标 (波长, nm)	观测模式
Al (396.152)	FACT	Bi (223.061)	径向
As (188.980)	FACT	Bi (223.061)	轴向
B (249.772)	FACT	Bi (223.061)	轴向
Ba (233.527)	拟合	Bi (223.061)	轴向
Bi (223.061)	拟合	无	径向和轴向
Ca (373.690)	拟合	Y (371.029)	径向
Cd (226.502)	FACT	Y (371.029)	轴向
Co (228.615)	FACT	Y (371.029)	轴向
Cr (267.716)	拟合	Y (371.029)	轴向
Cu (327.395)	拟合	Bi (223.061)	轴向
Fe (238.204)	拟合	Bi (223.061)	轴向
K (766.491)	拟合	Bi (223.061)	径向
Mg (279.078)	拟合	Bi (223.061)	径向
Mn (257.610)	拟合	Y (371.029)	轴向
Mo (202.032)	拟合	Y (371.029)	轴向
Na (589.592)	拟合	Bi (223.061)	径向
Ni (231.604)	FACT	Y (371.029)	轴向
P (214.914)	拟合	Y (371.029)	轴向
Pb (220.353)	拟合	Y (371.029)	轴向
S (181.972)	拟合	Bi (223.061)	轴向
Se (196.026)	拟合	Bi (223.061)	轴向
Sr (216.596)	FACT	Y (371.029)	轴向
V (292.401)	FACT	Bi (223.061)	轴向
Y (371.029)	拟合	无	径向和轴向
Zn (206.200)	拟合	Bi (223.061)	轴向

表 3 概述了 5110 VDV ICP-OES 仪器参数，表 4 概述了用于本应用的 AVS 7 参数。对等离子体参数进行调整以获得较低背景的信号，并提高某些元素的强度。为降低 EIE 的效应，将观测高度设置为 14 mm，从而能够在等离子体的低温区域中进行测量。

表 3. 仪器参数

参数	设置
重复读取时间 (s) (径向/轴向)	5/10
重复次数	3
样品提升延迟 (s)	0
稳定时间 (s)	7
冲洗时间 (s)	0
泵速 (rpm)	12
提升和冲洗期间快速泵 (rpm)	不适用
RF 功率 (kW)	1.4
辅助气流速 (L/min)	1
等离子体流速 (L/min)	12
雾化器流速 (L/min)	0.9
观测高度 (mm)	14
雾化器	SeaSpray
雾化室	双通道旋流
炬管	标准 1.8 mm 炬管
样品泵管	白色-白色
内标泵管	黑色-黑色
废液泵管	蓝色-蓝色
添加氩气/氧气	No
氩气/氧气 (%)	不适用
背景校正	FACT/拟合
观测模式	VDV

表 4. AVS 7 切换阀系统参数

参数	设置
定量环提升延迟 (s)	5.0
进样泵泵速 (重新填充) (mL/min)	36
进样泵泵速 (进样) (mL/min)	6
样品定量环体积 (mL)	1.5
样品停留时间 (s)	4.5
气泡注射时间 (s)	1.0

将自动化拟合背景校正 (FBC) 和快速自动曲线拟合技术 (FACT) 建模技术结合使用来进行背景校正。拟合背景校正示例如图 1 所示。FBC 无需用户手动确定离峰背景校正点，简化了方法开发过程^[4]。

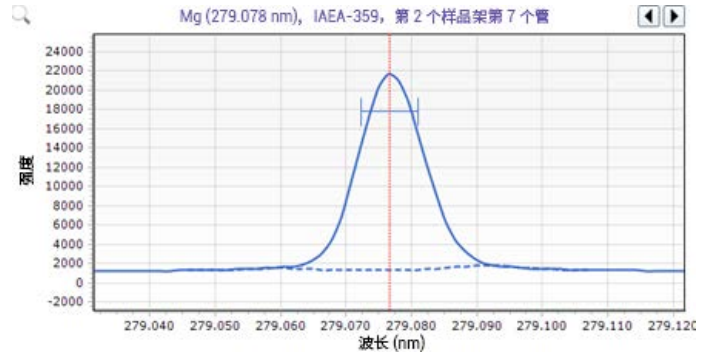


图 1. 使用拟合背景校正的 Mg 279.078 nm

FACT 建模用于校正谱图重叠，但是通常可用于校正高度复杂的背景结构，其中的背景干扰可能会产生显著影响。与其他校正技术相比，FACT 对某些元素的检测限更低^[5]。FACT 校正示例如图 2 所示。FACT 根据目标分析物的贡献对谱峰建模。在本示例中，不存在来自其他元素的光谱干扰，无论是否存在干扰，FACT 都能很好地发挥作用。本示例的结果是对分析物谱峰实现了出色的建模，得到稳定的平坦背景，并获得了优异的检测限。

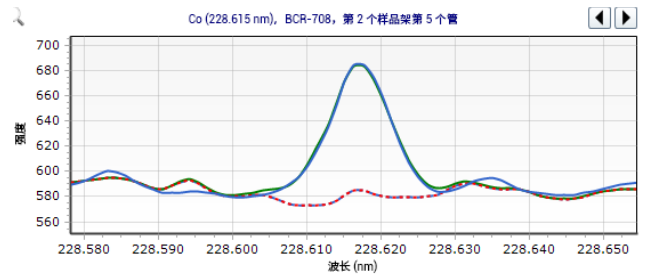


图 2. Co 228.615 nm 的 FACT 模型

对所有元素均使用线性校准曲线。所有元素均表现出高于 0.99936 的优异的相关系数（表 5）。图 3 显示了 Al 396.152 nm 的代表性校准曲线。

表 5. 所有元素的校准参数和相关系数

元素和波长 (nm)	浓度范围 (mg/L)	相关系数	校准拟合
Al (396.152 nm)	0–5.5	0.99999	线性
As (188.980 nm)	0–1.1	0.99971	线性
B (249.772 nm)	0–5.5	0.99984	线性
Ba (233.527 nm)	0–2.75	0.99989	线性
Ca (373.690 nm)	0–550	0.99993	线性
Cd (226.502 nm)	0–1.1	0.99997	线性
Co (228.615 nm)	0–5.5	0.99997	线性
Cr (267.716 nm)	0–5.5	0.99994	线性
Cu (327.395 nm)	0–5.5	0.99991	线性
Fe (238.204 nm)	0–27.5	0.99975	线性
K (766.491 nm)	0–550	0.99995	线性
Mg (279.078 nm)	0–550	0.99994	线性
Mn (257.610 nm)	0–11	0.99992	线性
Mo (202.032 nm)	0–1.1	0.99997	线性
Na (589.592 nm)	0–55	0.99999	线性
Ni (231.604 nm)	0–5.5	0.99996	线性
P (214.914 nm)	0–550	0.99993	线性
Pb (220.353 nm)	0–2.75	0.99997	线性
S (181.972 nm)	0–275	0.99999	线性
Se (196.026 nm)	0–1.1	0.99972	线性
Sr (216.596 nm)	0–55	0.99987	线性
V (292.401 nm)	0–5.5	0.99996	线性
Zn (206.200 nm)	0–27.5	0.99936	线性

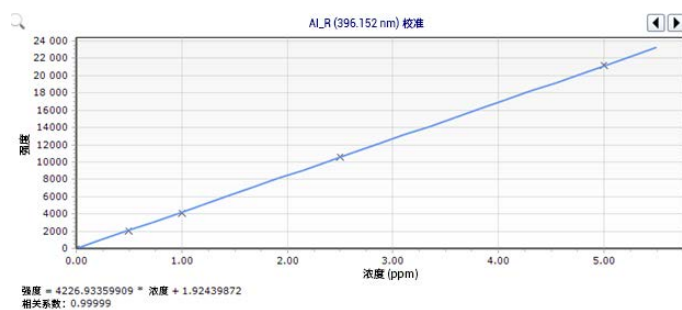


图 3. 由径向观测获得的铝 396.152 nm 的校准曲线

标样和样品前处理

由安捷伦 ICP-OES 单元素校准标样制得各种浓度的工作标样。标准溶液和 QC 溶液通过使用不同浓度的硝酸和盐酸 (Emsure, Merck) 消解样品并使用 18.2 MΩ Millipore 水稀释配制而成（表 6）。将溶液分成三组以最大程度减小任何化学品不相容性，例如，钡和硫存在于同一溶液中时可能形成硫酸钡沉淀。

利用四种 CRM 对方法进行验证：BCR-708 奶牛饲料（IRMM，比利时）；IAEA-359 卷心菜（国际原子能机构，奥地利）；IPE-148 苜蓿（WEPAL，荷兰）；SOWW-1 软冬麦（NRCC，加拿大）。利用 BRAN-1 玉米麸（NRCC，加拿大）作为 CRM 进行加标回收率测试。由于用于验证应用的 CRM 中的元素浓度，以及为充分利用 5110 ICP-OES 的线性动态范围，校准范围通常超出 AOAC 985.01 中建议的范围。

称取约 0.5 g 标准物质至可密封的 PTFE 试管中，然后加入 2 mL 浓 HNO₃ 和 2 mL 浓 HCl 来配制用于微波消解 (CEM) 的 CRM。根据表 7 中提供的条件对每个样品进行消解。用 18.2 MΩ Millipore 水将样品稀释至 50 mL。AOAC 985.01 建议采用干灰化程序进行样品前处理。但是，由于干灰化可能造成挥发性金属损失，因此使用简便易用的微波消解法进行样品前处理。

表 6. 工作校准溶液和 QC 溶液的浓度和划分

元素	标样 1 (mg/L)	标样 2 (mg/L)	标样 3 (mg/L)	标样 4 (mg/L)	标样 5 (mg/L)	标样 6 (mg/L)	标样 7 (mg/L)	标样 8 (mg/L)	标样 9 (mg/L)	标样 10 (mg/L)	标样 11 (mg/L)	标样 12 (mg/L)	QC 标样 (mg/L)
Al	0.5	1	2.5	5									1.25
As	0.1	0.2	0.5	1									0.25
B	0.5	1	2.5	5									1.25
Ba					0.5	1	2.5						1.25
Ca					50	100	250	500					125
Cd	0.1	0.2	0.5	1									0.25
Co	0.5	1	2.5	5									1.25
Cr	0.5	1	2.5	5									1.25
Cu	0.5	1	2.5	5									1.25
Fe					5	10	25						12.5
K									50	100	250	500	125
Mg					50	100	250	500					125
Mn	1	2	5	10									2.5
Mo	0.1	0.2	0.5	1									1.25
Na									5	10	25	50	12.5
Ni	0.5	1	2.5	5									1.25
P									50	100	250	500	125
Pb					0.25	0.5	1.25	2.5					1.25
S	50	100	250										125
Se	0.1	0.2	0.5	1									1.25
Sr					5	10	25	50					12.5
V	0.5	1	2.5	5									1.25
Zn					5	10	25						12.5

表 7. 微波消解参数

参数	值
温度 (°C)	200
程序升温时间 (min)	20
保持时间 (min)	15

利用每种标准物质中的一份来测定其中的含水量。在分析完成后，将该含水量对结果进行校正。本研究中使用的标准物质含水量为 4% 至 10%，详见表 8 所列。

表 8. 所用 CRM 的含水量

CRM	含水量 (%)
SOWW-1	9.5
IPE-148	8.0
BRAN-1	7.1
BCR-708	4.0
IAEA-359	5.9

结果与讨论

MDL 和 LOQ

通过分析各种空白样品并计算标准偏差来测定检测限。三天内在两台仪器上对空白进行分析，通过 60 个方法空白样品结果来测定方法检测限 (MDL) (空白的 3σ)。还对各种元素的定量限 (LOQ) (空白的 10σ) 进行计算。表 9 列出的数据基于样品前处理 (将 0.50 g 样品配制成最终体积 50 mL) 程序计算得到。

表 9. 所有元素的 MDL 和 LOQ

元素和波长 (nm)	MDL (mg/kg)	LOQ (mg/kg)
Al 396.152	0.381	1.27
As 188.980	0.717	2.39
B 249.772	0.063	0.21
Ba 233.527	0.023	0.08
Ca 373.690	0.830	2.77
Cd 226.502	0.022	0.07
Co 228.615	0.055	0.18
Cr 267.716	0.076	0.25
Cu 327.395	0.035	0.12
Fe 238.204	0.065	0.22
K 766.491	4.33	14.4
Mg 279.078	2.40	8.0
Mn 257.610	0.011	0.04
Mo 202.032	0.115	0.38
Na 589.592	0.791	2.64
Ni 231.604	0.265	0.88
P 214.914	2.74	9.1
Pb 220.353	0.817	2.72
S 181.972	1.38	4.6
Se 196.026	0.810	2.70
Sr 216.596	0.086	0.29
V 292.401	0.052	0.17
Zn 206.200	0.240	0.80

加标回收率测试

对消解的玉米麸 BRAN-1 CRM 样品加标低浓度的每种分析物，以测定元素的回收率。如表 10 所示，所有回收率均在预期浓度的 $\pm 10\%$ 以内。

表 10. 加标玉米麸 BRAN-1 CRM 的回收率

元素和波长 (nm)	未加标样品 (mg/L)	加标样品 (mg/L)	加标空白 (mg/L)	回收率 (%)
Al 396.152	-0.001	0.208	0.203	103
As 188.980	0.003	0.049	0.046	98
B 249.772	0.028	0.233	0.208	99
Ba 233.527	0.021	0.033	0.011	108
Ca 373.690	3.57	8.51	4.98	99
Cd 226.502	0.000	0.049	0.049	100
Co 228.615	0.000	0.204	0.199	102
Cr 267.716	0.001	0.204	0.202	101
Cu 327.395	0.021	0.229	0.200	104
Fe 238.204	0.11	2.131	2.031	99
K 766.491	4.49	9.54	4.82	105
Mg 279.078	6.38	11.16	4.77	100
Mn 257.610	0.022	0.543	0.523	100
Mo 202.032	0.001	0.202	0.199	101
Na 589.592	3.49	5.50	2.00	101
Ni 231.604	0.003	0.199	0.195	100
P 214.914	1.53	6.92	5.46	99
Pb 220.353	-0.001	0.203	0.206	99
S 181.972	7.37	12.66	5.27	100
Se 196.026	0.000	0.217	0.210	103
Sr 216.596	0.041	1.021	0.987	99
V 292.401	-0.002	0.215	0.214	102
Zn 206.200	0.16	1.161	1.021	98

方法验证

表 11 中列出了四种 CRM 的分析结果。在这四种 CRM 中，实测浓度高于 LOQ 的所有标准元素的定量回收率均处于标准值的 $\pm 10\%$ 以内。表中列出了标准值。所有结果均经过含水量校正。

表 11. 使用 5110 VDV ICP-OES 得到的动物饲料 CRM 的浓度测量结果，这些结果经过含水量校正空白单元格表明无标准值

	BCR-708 奶牛饲料			IAEA-359 卷心菜			IPE-148 苜蓿			SOWW-1 软冬麦		
	实测值 (mg/kg)	标准值 (mg/kg)	回收率 (%)	实测值 (mg/kg)	标准值 (mg/kg)	回收率 (%)	实测值 (mg/kg)	标准值 (mg/kg)	回收率 (%)	实测值 (mg/kg)	标准值 (mg/kg)	回收率 (%)
Al	54.9			136			358			2.05		
As	< MDL			< MDL			< LOQ	0.428		< MDL		
B	11.1			30.0			36.2	34.4	105	1.236		
Ba	10.9			11	11	99	10.4	9.51	109	0.948		
Ca	4753	4800	99	19138			23316	22800	102	257	240	107
Cd	< LOQ			0.135			< LOQ	0.0512		< LOQ		
Co	1.14			< LOQ			0.30	0.28	108	< MDL		
Cr	10.7			1.39			0.901	0.886	102	< MDL		
Cu	39.5	37	107	5.52	5.67	97	3.99	4.32	92	1.12		
Fe	192			141	148	95	246	233	105	32.6		
K	11285			34248	32500	105	27640	26200	105	1513	1480	102
Mg	1425	1470	97	2095	2160	97	1609	1640	98	201	214	94
Mn	85.1			32.9	31.9	103	41.4	40.1	103	5.6	5.4	104
Mo	2.15			1.59			< LOQ	0.362		< LOQ		
Na	170			584			198	200	99	14.2		
Ni	7.60			1.23			1.148	1.07	107	< MDL		
P	5022	4700	107	5814			2531	2330	109	1141	1080	106
Pb	< MDL			< LOQ			< LOQ	0.863		< MDL		
S	3364			15312			3077	2950	104	1359	1260	108
Se	< MDL			< MDL			< MDL	0.117		< MDL		
Sr	27.2			50.4	49.2	102	57.1	55.5	103	0.441		
V	2.45			0.336			0.86	0.81	106	< MDL		
Zn	121			39.6	38.6	103	19.4	19.9	98	6.84		

长期稳定性

在 6 小时内运行 330 多个消解样品，而不进行重新校准。在运行过程中，每 10 个样品分析一个 QC 样品 — QC 溶液的详情列于表 6 中。图 4 的稳定性曲线显示 6 小时内所有元素的回收率均在 $\pm 10\%$ 以内。所有元素回收率的相对标准偏差均小于 3%，表明在长时间运行中稳定性和精度很高。

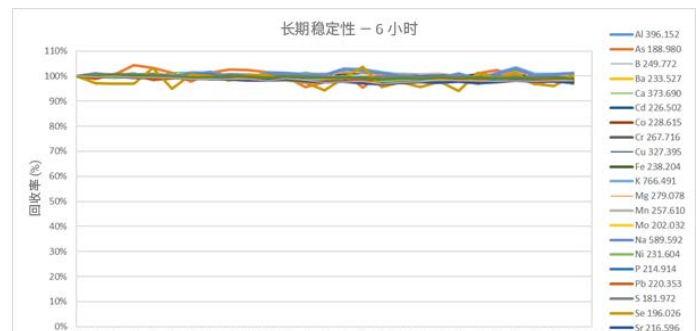


图 4. 长期稳定性：在 6 小时内每 10 个样品分析一个 QC 样品的回收率

VDV 与 SVDV 配置的性能比较

为比较垂直双向观测 (VDV) 配制与同步垂直双向观测 (SVDV) 配制, 使用配备 AVS 7 的 Agilent 5110 SVDV ICP-OES 对 IPE-148 苜蓿 CRM 进行分析。对于两种配置使用相同的条件, 详见表 3 所列。SVDV ICP-OES 能够在一次读数过程中同时获得轴向和径向的等离子体观测数据。如表 12 中列出的 IPE-148 CRM 的结果所示, 在约 6 小时的运行过程中, SVDV 能够在准确度不降低的情况下分析 34% 以上的样品。与 VDV 相比, SVDV 配置测量样品的速度加快 25%, 并节省 25% 的氦气 (表 13)。如果实验室工作效率需求改变, 可将 5110 VDV ICP-OES 现场升级为 SVDV 配置。

表 12. 使用 5110 SVDV ICP-OES 得到的 CRM IPE-148 苜蓿分析结果。空白单元格表明无标准值

CRM	IPE-148 苜蓿		
	元素	实测值 (mg/kg)	标准值 (mg/kg)
Al	364	-	
As	< MDL	0.428	
B	35.0	34.4	102
Ba	10.0	9.51	106
Ca	23426	22800	103
Cd	< LOQ	0.0512	
Co	0.31	0.28	110
Cr	0.885	0.886	100
Cu	4.29	4.32	99
Fe	242	233	104
K	27812	26200	106
Mg	1617	1640	99
Mn	41.1	40.1	103
Mo	< LOQ	0.362	
Na	193	200	97
Ni	1.107	1.07	103
P	2373	2330	102
Pb	< MDL	0.863	
S	2956	2950	100
Se	< MDL	0.117	
Sr	56.3	55.5	102
V	0.83	0.81	102
Zn	19.6	19.9	98

表 13. 使用 5110 SVDV ICP-OES 实现分析效率提升

参数	5110 VDV	5110 SVDV	差异 (%)
* 每个样品的分析时间 (s)	64	48	25
每个样品的氦气用量 (L)	23.7	17.8	25
约 6 小时内分析的溶液数量	335	450	34

* 15 个样品的平均分析时间

结论

使用配备高级阀系统的 Agilent 5110 ICP-OES, 能够在动物饲料产品痕量元素的常规测量中获得优异的准确度和精密密度。AVS 7 可提高分析效率并保持优异的精度。成本较低的垂直双向观测配置仪器能够准确测量高浓度的 EIE 以及具有较低浓度的其他金属。

5110 ICP-OES 方法具有以下优势:

- FACT 校正可用于高度复杂的背景结构, 且用户友好的校正可消除光谱干扰
- 拟合背景校正技术简单易用, 为复杂背景提供了优异的校正
- 在相当长的时间内获得稳定的结果, 最大程度减少重新校准工作并最大程度提高样品通量
- 可获得准确、精密的结果, 同时保持较低的运行成本, 其中样品分析时间为 64 s, 每个样品的氦气消耗量为 24 L

如果需要更高的分析效率, 则可以在同步垂直双向观测仪器上高效运行相同的分析方法。5110 SVDV ICP-OES 可在最短的时间内提供准确的结果。

- SVDV 方法具有与 VDV 方法相同的准确度, 且六小时内的样品通量提高了近 34%
- SVDV 能够使每个样品分析的氦气用量减少约 25%, 从而降低运行成本

参考文献

1. 垂直炬管的优势 — 快速提供准确结果，轻松应对复杂样品，安捷伦出版物 2016，5991-4854CHCN
2. Reduce costs and boost productivity with the Advanced Valve System (AVS) 6 or 7 port switching valve system (利用高级阀系统 (AVS) 6 或 7 通切换阀系统降低成本并提高分析效率)，安捷伦出版物 2016，5991-6863EN
3. AOAC 985.01 Metals and Other Metals in Plants and Pet Foods, AOAC International, 2005
4. 拟合背景校正 (FBC) — 快速、准确、全自动背景校正，安捷伦出版物 2016，5991-4836CHCN
5. 使用 FACT 光谱谱图解析软件对复杂样品进行实时光谱校正，安捷伦出版物 2016，5991-4837CHCN

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

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, 2018
2018 年 9 月 24 日, 中国出版
5994-0215ZHCN