

使用 Agilent 7800 ICP-MS 对强化食品进行常规分析

使用氦模式对食品消解液中的 28 种元素进行简单稳定的定量分析



作者

Shuofei Dong, Jenny
Nelson, Michiko Yamanaka
安捷伦科技公司

前言

每年，强化食品的全球销售额达数十亿美元。婴儿配方食品市场不断增长，在亚太地区尤其如此^[1]。利润丰厚的餐饮业中，一些相关产品（如代餐饮料）仍然很受欢迎^[2]。为保护消费者权益，必须在必需营养成分含量以及有害物质含量方面对强化食品进行监管。有关婴儿配方食品的法规包括中国 GB 10765、美国 21 CFR 107 和欧盟委员会指令 2016/127/EC^[3-5]。通常，这些法规中规定了矿物质（包括 Na、K、Cu、Mg、Fe、Zn、Mn、Ca、P、I、Cl、Se）的最低和最高含量。中国的食品安全国家标准规定婴儿配方食品中铅的最高含量为 0.15 mg/kg^[3]。根据食品类型的不同，生产商必须遵守相应法规中对可能有害的微量元素（包括 As、Cd、Hg、Pb、Ni、Sn、Cr）最高浓度的规定^[6-8]。

由于污染物元素可能仅以低浓度存在于食品样品中，因此该应用需要能够获得低检测限的分析技术。ICP-MS 是一种快速的多元素分析技术，具有测定强化食品中营养成分和污染物元素所需的灵敏度和动态范围。随着其可用性和稳定性的不断提升，ICP-MS 越来越多地用于食品的高通量常规分析。

为确保获得准确的结果，Agilent 7800 ICP-MS 使用单氦气碰撞池模式来控制常见的多原子干扰。该仪器还具有涵盖 10 个数量级的线性动态范围，可简化方法设置，因为能够在单次运行中同时测量常量和痕量分析物，意味着可减少由超范围结果引起的重新运行次数。对于总溶解固体 (TDS) 含量在 0.5%–3% 之间的样品，7800 ICP-MS 采用了安捷伦的高基质进样 (HMI) 技术，该技术使用气溶胶稀释来处理高基质样品。

强化食品中的多元素测定方法可由标准方法修改得到^[9-11]。

本研究介绍了使用 Agilent 7800 ICP-MS 和 SPS 4 自动进样器对微波消解的强化食品样品中常量元素和微量元素的分析。通过测定婴儿/成人营养配方食品标准参比物质 (SRM) 来评估数据的质量。

实验部分

样品和试剂

所有样品均为购自美国和中国超市的商品，其中包括购自美国西部的两种代餐饮料和三种婴儿配方食品，以及购自中国北方的四种婴儿配方食品。利用乳制品类 SRM NIST 1849a 婴儿/成人营养配方食品 I 对分析方法进行验证。

用硝酸 ($\geq 65\%$, Sigma-Aldrich) 进行微波消解和标准品/样品前处理。使用 18.2 M Ω ·cm (Millipore, Bedford, MA, USA) 去离子水 (DIW) 进行所有稀释。

标样

使用 5% (v/v) 硝酸溶液或 DIW 稀释多元素标准品，制得含 28 种元素的校准标样。使用安捷伦标准品，其中包括多元素校准标样-2A (部件号：8500-6940)、多元素校准标样-3 (部件号：8500-6948)、环境校准标样 (部件号：5183-4688)、多元素校准标样-4B (部件号：8500-6942) 和单元素校准标样-磷 (部件号：5190-8428)。用 DIW 稀释购自中国有色金属

研究总院的碘 (I) 标准溶液 (GSB 04-2834-2011, 1000 ppm 水溶液)^[12]。每组校准标样单独配制。

使用 5% (v/v) 硝酸溶液由安捷伦混合内标 (部件号：5188-6525) 制得含 Sc、Ge、Rh、In、Tb、Bi 的内标 (ISTD) 溶液。

样品前处理

使用表 1 所述的微波消解 (CEM, Mars 6) 程序，在 5 mL HNO₃ 中对约 0.2 g 的各种样品和 NIST 1849a SRM 进行消解。然后用 DIW 将完全消解的样品稀释至 50 mL。所有样品和 NIST SRM 均重复配制三份。

表 1. 微波消解程序

功率 (W)	温度 (°C)	程序升温时间 (min)	保持时间 (min)	冷却时间 (min)
100	50	15	15	-
1800	210	15	20	30

仪器

使用标准 Agilent 7800 ICP-MS 进行分析，该仪器包括第四代 ORS⁴ 反应池系统，使用氦气碰撞模式 (He 模式) 有效控制多原子干扰。ORS⁴ 使用 He 控制多原子干扰，以减少所有常见基质型多原子干扰物质的传输。使用动能歧视 (KED) 将较小较快的分析物离子与较大较慢的干扰离子分离。除 Se 以外的所有元素均在 He 模式下进行测量，所用流速为 5 mL/min。在 高能氦气 (HEHe) 模式下，使用 10 mL/min 的反应池气体流速测量 Se。7800 ICP-MS 配备标准样品引入系统，该系统由 Micromist 玻璃同心雾化器、石英雾化室、带 2.5 mm 内径中心管的石英炬管以及镍接口锥组成。

本研究中所使用的样品前处理方法得到 TDS 含量低于 0.5% 的最终溶液，因此可以在 7800 ICP-MS 上直接测量这些样品。对于含更高浓度溶解态固体的样品，HMI 系统通常允许测量最高含 3% TDS 的样品。

使用 ICP-MS MassHunter 软件内的自动调谐功能对 ICP-MS 进行优化。利用 Agilent SPS 4 自动进样器作为样品引入系统。所用仪器运行条件如表 2 所示。

表 2. 7800 ICP-MS 运行条件

参数	设置
RF 功率 (W)	1550
采样深度 (mm)	8
雾化器气体 (L/min)	1.16
透镜调谐	自动调谐
氦气流速 (mL/min)	5 (测定 Se 为 10)
动能歧视 (V)	5.0

结果与讨论

校准、检测限 (DL) 和方法 DL

图 1 显示了整个质量数范围内代表性元素 (^{39}K 、 ^{63}Cu 、 ^{78}Se 、 ^{202}Hg) 的线性校准曲线。表 3 中列出了分析 DL 和背景等效浓度 (BEC)。还显示了由消解空白重复分析 (n = 12) 得到的外标法 DL (MDL) 和定量限 (MLOQ)。所有 LOQ 均低于 GB 5009.268 中列出的值^[10]。

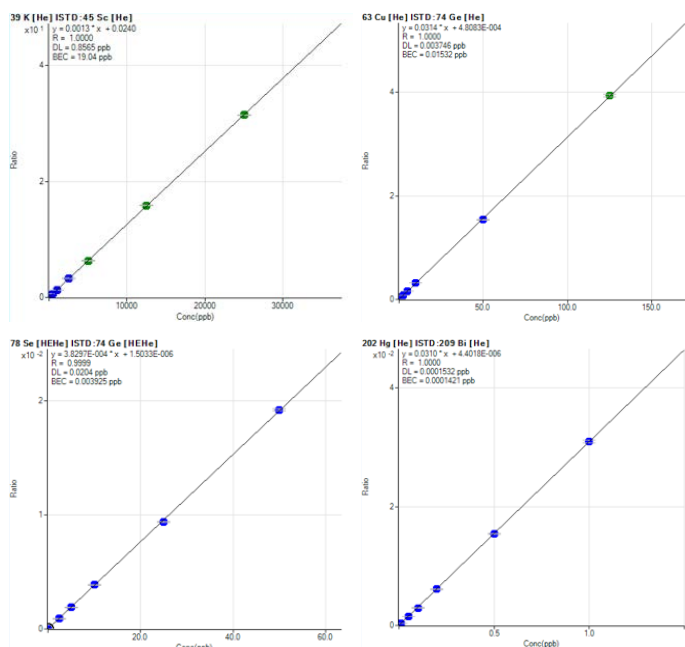


图 1. ^{39}K 、 ^{63}Cu 、 ^{78}Se 、 ^{202}Hg 的校准曲线

表 3. DL、BEC、MDL 和方法 LOQ

	分析 (溶液中)		方法 (食品中)	
	DL ($\mu\text{g/L}$)	BEC ($\mu\text{g/L}$)	MDL (mg/kg)	MLOQ (mg/kg)
11 B	0.293	0.333	0.023	0.077
23 Na	0.146	0.955	0.243	0.801
24 Mg	0.134	0.081	0.112	0.369
27 Al	0.301	0.404	0.418	1.381
31 P	1.62	19.2	1.350	4.455
39 K	0.857	19.0	0.479	1.582
44 Ca	2.66	1.47	0.572	1.888
51 V	0.0013	0.0005	0.001	0.002
52 Cr	0.0202	0.0271	0.012	0.041
55 Mn	0.0082	0.0051	0.009	0.028
56 Fe	0.0340	0.3624	0.590	1.946
59 Co	0.0014	0.0004	0.0006	0.0020
60 Ni	0.0173	0.0873	0.005	0.016
63 Cu	0.0039	0.0158	0.006	0.019
66 Zn	0.0486	0.1105	0.140	0.462
75 As	0.0132	0.0050	0.001	0.004
78 Se	0.0155	0.0030	0.002	0.008
88 Sr	0.0284	0.1000	0.003	0.010
97 Mo	0.0050	0.0030	0.003	0.009
111 Cd	0.0010	0.0005	0.0001	0.0004
118 Sn	0.0027	0.0049	0.003	0.008
121 Sb	0.0024	0.0005	0.001	0.003
127 I	0.0269	0.0393	0.047	0.155
135 Ba	0.0144	0.0055	0.004	0.013
201 Hg	0.0017	0.0011	0.0001	0.0003
205 Tl	0.0002	0.0012	0.0001	0.0003
208 Pb	0.0011	0.0069	0.002	0.005
238 U	0.00006	0.00002	0.00004	0.00014

ISTD 回收率测试

在六小时的整个 ISTD 回收率测试中，分析了 140 份溶液。如图 2 所示，所有六种内标的所有 ISTD 回收率测量结果均处于 $\pm 20\%$ 限值范围内 (如红色虚线所示)。结果表明 7800 ICP-MS 具有优异的稳定性和基质耐受性。分析序列中不存在显著的信号漂移，且低质量数和高质量数 ISTD 元素的信号不存在发散。回收率测试表明等离子体能够有效分解各不相同的样品基质。另外，分析序列中未出现大量基质沉积在接口上的现象。

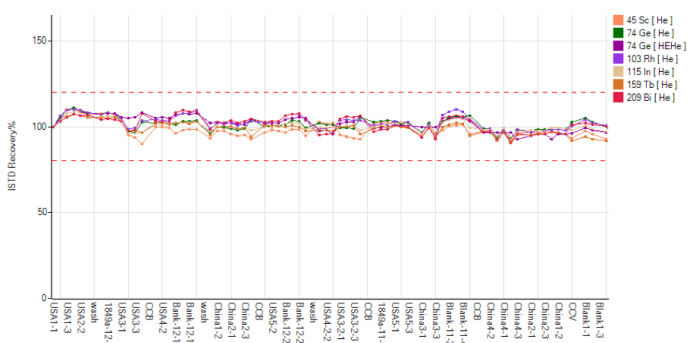


图 2. 6 小时运行期间总共测量了 140 份溶液分析过程中的 ISTD 稳定性。所有样品的 ISTD 回收率均根据校准空白进行归一化

SRM 回收率

为确定该方法的准确度，使用 7800 ICP-MS 在 He 运行模式下测量 NIST 1849a 婴儿/成人营养配方食品 I（乳制品类）中的 13 种元素。表 4 显示，所有元素的平均实测浓度与标准值高度一致，所有平均回收率均处于预期值的 ±10% 范围内。

表 4. NIST 营养配方食品 SRM 中包含的 13 种元素的平均回收率数据

	经认证的 质量分数值 (mg/kg)	实测值		
		平均值	RSD (n = 6)	回收率 (%)
钙 (Ca)	5253 ± 51	5278	0.6	101
铜 (Cu)	19.78 ± 0.26	19.58	0.2	99
铬 (Cr)	1.072 ± 0.032	1.124	1.2	105
碘 (I)	1.29 ± 0.11	1.34	0.3	104
铁 (Fe)	175.6 ± 2.9	175.3	0.7	100
镁 (Mg)	1648 ± 36	1653	0.1	100
锰 (Mn)	49.59 ± 0.97	49.15	0.5	99
钼 (Mo)	1.707 ± 0.040	1.706	0.8	100
磷 (P)	3990 ± 140	3890	0.5	98
钾 (K)	9220 ± 110	9279	0.3	101
硒 (Se)*	0.812 ± 0.029	0.842	2.1	104
钠 (Na)	4265 ± 83	4268	0.1	100
锌 (Zn)	151.0 ± 5.6	153.7	0.5	102

* Se 在高能氦气 (HEHe) 模式下测定

监管元素的加标回收率测试

食品中七种最常受到监管的元素包括 As、Cd、Hg、Pb、Ni、Sn、Cr。为检查该方法在实际样品分析中的准确度，对这七种元素进行加标回收率测试。在三种婴儿配方食品（一种来自中国，另外两种来自美国）中，以两种浓度加标，如表 5 所列。各种浓度下所有元素的回收率均处于 95%–109% 范围内，表明 7800 ICP-MS 能够以良好的准确度对所有这些监管元素进行分析。

表 5. 三个婴儿配方食品样品中受监管金属元素的加标回收率

		婴儿配方食品样品						
		CHN-4		USA-3		USA-4		
	加标量 (µg/L)		加标回收率 (%)					
	A	B	A	B	A	B	A	B
Cr	100	250	104	101	105	101	102	102
Ni	100	250	108	100	109	101	106	101
As	100	250	103	101	104	102	103	102
Cd	100	250	103	100	103	101	104	101
Sn	0.5	1	95	100	99	102	103	96
Hg	0.1	1	103	97	102	98	100	95
Pb	100	250	99	101	98	101	96	98

所购产品的定量分析

利用 7800 ICP-MS 对来自美国的两种代餐饮料和三种婴儿配方食品（表 6）以及来自中国的四种婴儿配方食品（表 7）进行分析。潜在毒性元素（如 As、Cd、Hg、Pb、Ni、Sn、Cr）的定量结果均远低于法规或指南规定的含量^[6-8]。婴儿配方食品中所需的矿物质和营养元素（如 Na、K、Ca、Mg、Fe、Zn、Mn、P、Se）均处于指南列出的范围内。

表 6. 两种代餐饮料样品和三种婴儿配方食品样品的定量数据。NA: 不适用

	婴儿配方食品样品						代餐饮料样品			
	USA-1		USA-2		USA-3		USA-4		USA-5	
	平均值 (mg/kg)	RSD (%, n = 3)	平均值 (mg/kg)	RSD (%, n = 3)	平均值 (mg/kg)	RSD (%, n = 3)	平均值 (mg/kg)	RSD (%, n = 3)	平均值 (mg/kg)	RSD (%, n = 3)
B	0.450	4.3	0.881	0.3	1.02	0.8	0.149	3.4	0.174	4.1
Na	1366	0.8	1572	0.6	1336	0.8	736.6	1.4	671.4	0.6
Mg	385.7	0.4	503.4	0.9	557.8	0.6	427.0	0.1	407.5	0.5
Al	0.527	5.3	4.55	1.3	2.02	1.4	2.77	1.4	0.834	1.0
P	2115	0.2	6085	0.2	2510	0.3	1247	0.3	1062	0.5
K	5633	0.4	7510	0.2	6102	0.4	2101	0.5	1423	0.5
Ca	3990	0.4	9550	1.2	4358	0.2	1881	0.2	1312	0.2
V	0.002	5.3	0.063	2.4	0.013	1.2	0.007	6.0	0.004	1.9
Cr	< MDL	NA	0.121	0.4	< MDL	NA	0.135	0.2	0.150	0.9
Mn	1.23	0.3	0.858	0.1	1.35	0.8	2.33	0.7	3.21	0.3
Fe	90.93	0.7	97.23	0.4	107.3	0.2	21.90	0.4	21.19	0.3
Co	0.004	4.7	0.007	4.1	0.013	1.6	0.003	1.2	0.002	1.2
Ni	< MDL	NA	0.045	0.5	0.075	1.1	0.024	1.3	0.012	1.2
Cu	4.91	0.2	3.46	0.5	4.21	0.4	2.40	0.5	2.38	0.5
Zn	48.51	0.6	39.03	0.8	60.05	0.8	43.02	0.4	19.78	0.2
As	0.007	11.3	0.005	12.4	0.004	1.9	0.003	1.3	0.002	3.8
Se	0.249	2.9	0.176	1.4	0.287	1.0	0.305	2.4	0.107	2.7
Sr	4.62	0.4	4.79	1.6	2.36	0.4	0.855	0.1	1.30	0.3
Mo	0.193	0.8	0.053	0.6	0.361	0.8	0.126	0.1	0.091	0.9
Cd	0.003	3.6	0.008	5.3	0.002	3.9	0.001	2.3	0.002	0.6
Sn	0.106	0.4	0.272	0.8	0.004	5.2	0.001	6.8	< MDL	NA
Sb	0.002	13.7	0.002	8.9	0.001	7.2	0.001	6.0	0.001	2.1
I	1.37	1.1	0.868	0.8	1.25	0.8	0.149	0.8	0.166	0.8
Ba	0.098	1.8	0.346	1.0	0.249	1.0	0.130	0.5	0.701	0.8
Hg	0.0002	45.2	0.0001	25.0	0.0003	14.6	< MDL	NA	< MDL	NA
Tl	0.002	9.5	0.003	1.0	0.002	4.6	0.0003	4.2	0.0002	2.4
Pb	0.004	3.3	0.006	0.1	0.014	1.0	0.002	0.3	0.002	3.6
U	0.001	1.9	0.022	0.7	0.004	0.6	0.003	0.4	0.001	0.7

表 7. 四种中国婴儿配方食品样品的定量分析数据。NA: 不适用

	婴儿配方食品样品							
	CHN-1		CHN-2		CHN-3		CHN-4	
	平均值 (mg/kg)	RSD (% , n = 3)	平均值 (mg/kg)	RSD (% , n = 3)	平均值 (mg/kg)	RSD (% , n = 3)	平均值 (mg/kg)	RSD (% , n = 3)
B	0.694	2.4	0.967	2.0	0.505	3.9	0.551	5.4
Na	2117	0.8	1417	0.1	1560	0.8	1533	0.7
Mg	784.4	0.1	541.8	0.8	504.0	0.7	530.4	0.4
Al	1.96	1.4	1.69	1.2	2.60	0.1	1.22	3.3
P	4188	0.1	3983	0.4	4304	0.8	4497	0.2
K	7028	0.1	6275	0.6	7042	0.2	7668	0.4
Ca	6111	0.1	5667	0.2	6065	0.2	6812	0.4
V	0.004	3.1	0.010	0.3	0.012	0.6	0.004	0.5
Cr	0.164	1.2	0.045	1.1	0.065	0.6	< MDL	NA
Mn	0.861	0.2	1.16	0.7	0.816	0.1	0.455	0.3
Fe	85.49	0.6	79.13	0.6	69.36	0.9	74.74	0.1
Co	0.008	3.3	0.010	3.4	0.008	2.8	0.007	2.4
Ni	0.080	2.0	0.037	6.8	0.049	1.4	0.019	3.4
Cu	3.83	0.1	3.02	0.2	2.84	0.1	3.65	0.3
Zn	42.06	0.2	45.60	0.3	46.07	0.1	39.49	0.6
As	0.004	2.8	0.008	7.9	0.005	3.7	0.004	7.2
Se	0.087	0.6	0.260	2.0	0.080	0.1	0.088	1.9
Sr	2.40	0.3	3.67	0.8	2.82	0.1	2.50	0.1
Mo	0.159	2.2	0.175	1.0	0.127	0.1	0.183	1.5
Cd	0.0004	13.6	0.0002	13.3	0.001	2.7	0.0002	18.5
Sn	0.003	7.0	0.006	4.7	0.003	1.9	0.003	2.5
Sb	0.014	2.4	0.001	2.1	0.001	8.3	0.001	2.1
I	1.06	1.9	1.66	1.0	0.862	2.0	0.848	0.1
Ba	1.49	0.5	0.268	1.3	0.456	1.4	0.370	0.6
Hg	0.0001	23.9	0.001	0.2	0.0001	22.5	< MDL	NA
Tl	0.004	2.2	0.001	1.8	0.001	4.2	0.0003	3.4
Pb	0.013	2.3	0.004	2.4	0.006	1.0	0.003	2.3
U	0.001	1.5	0.003	0.8	0.005	3.0	0.0003	4.8

结论

利用 Agilent 7800 ICP-MS 对通过微波消解制得的九种强化食品样品中的 28 种元素进行分析。使用仪器的标准化氦气碰撞模式和自动调谐功能，可简化方法开发。7800 系统的高灵敏度和高达 10 个数量级的分析动态范围使常量矿物元素（如 Na、K、Ca、Mg）和痕量元素（包括 Cr、As、Cd、Pb、Hg）能够在同一次分析运行中得到测定。

通过分析营养配方食品 SRM 中的 13 种营养元素，并对三种婴儿配方食品样品中的 7 种污染物元素进行加标回收率测试，对该方法的准确度进行评估。在所有情况下均获得了优异的回收率。7800 ICP-MS 在六小时运行过程中表现出优异的稳定性，并超出了中国标准方法中规定的检测限要求。

7800 ICP-MS 方法适用于对食品中的痕量元素和高浓度矿物元素进行常规的多元素筛查，确保实现对营养元素以及污染物的质量控制。

参考文献

1. Market Overview: Identifying New Trends and Opportunities in the Global Infant Formula Market, Part I, 2016, Euromonitor International, 网址: <https://www.euromonitor.com/market-overview-identifying-new-trends-and-opportunities-in-the-global-infant-formula-market-part-i/report> (2019 年 2 月访问)
2. Meal Replacement Products Market - Global Industry Size, Share, Trends, Analysis, And Forecasts, 2016 – 2024, Transparency Market Research, 网址: <https://www.transparencymarketresearch.com/meal-replacement-products-market.html> (2019 年 2 月访问)
3. The Ministry of Health of the People's Republic of China, GB 10765-2010 National Food Safety Standard Infant Formula, (2010), 网址: http://www.gbstandards.org/GB_standards/GB-10765-2010.html (2019 年 2 月访问)
4. US FDA, e Code of Federal Regulations (CFR) Title 21 Infant Formula, 网址: <https://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcfr/CFRSearch.cfm?CFRPart=107> (2019 年 2 月访问)
5. Commission Delegated Regulation (EU) 2016/127 supplementing Regulation (EU) No 609/2013, Official Journal of the European Union (2016), 网址: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32016R0127> (2019 年 2 月访问)
6. China's GB 2762-2017 National Food Safety Standard for Maximum Levels of Contaminants in Foods
7. EU's Commission Regulation (EC) No 1881/2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs
8. CODEX Standard 193-1995 General Standard for Contaminants and Toxins in Food and Feed, amended 2018
9. ISO 20649:2015(E)/IDF 235:2015(E) *Infant formula and adult nutritionals - Determination of chromium, selenium and molybdenum - Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)*, 网址: <https://www.iso.org/standard/68653.html> (2019 年 2 月访问)
10. GB 5009.268-2016 *National food safety standard Determination of calcium, iron, zinc, sodium, potassium, magnesium, copper and manganese in foods for infants and young children, milk and milk products*, 网址: <https://www.chinesestandard.net/PDF/English.aspx/GB5009.268-2016> (2019 年 2 月访问)
11. ISO 21424:2018 *Milk, milk products, infant formula and adult nutritionals — Determination of minerals and trace elements ICP-MS method*, <https://www.iso.org/standard/70901.html> (2019 年 2 月访问)
12. U. Tinggi, N. Schoendorfer, P. Davies et al., Determination of iodine in selected foods and diets by inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Pure and Appl Chem*, **2011**, 84 (2), 291-299

www.agilent.com

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。