

ICP - Mass Spectrometry

作者:

Cynthia Bosnak
Senior Product Specialist

Ewa Pruszkowski
Senior Product Specialist

PerkinElmer, Inc.
Shelton, CT USA



NexION 300/350 ICP-MS分析食品中毒 性、必需及营养元素 含量

介绍

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)能够同时测量多种元素和极宽的测量范围, 非常适用于食品分析。ICP-MS超低的检出限使其能对痕量级污染物进行定量分析, 如Pb, As, Se和Hg; 而常量级的营养元素, 如Ca, Mg, K, Na也可以定量测量, 通过ICP-MS的电子稀释功能所提供的9个数量级的线性范围。然而, 食品中的元素分析仍有许多困难需要克服, 如样品消解方法的适用性, 仪器条件对复杂样品的适应性。

例如，种类繁多的食品意味着极其多样化的样品基质，这些都必须处理成为溶液状态而进入到ICP-MS中分析。这些复杂的酸消解基质，含有溶解的有机质，脂肪和蛋白质，可能会沉积在任意一款ICP-MS的接口锥或四极杆离子偏转器(QID)上，导致一系列严重的问题。由于这些原因，如果仪器设计不对高基体样品做出针对性设计，就会严重损害其长期稳定性。

除信号漂移外，消解后的食物样品基质也会导致谱线干扰。样品溶液中的有机成分、常量级的矿物质元素，能够与消化用酸中的元素或等离子体中氩元素结合形成多原子离子干扰。例如，氯离子(质量数35)与氩主要同位素（质量数40）结合的形成氩氯干扰 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ ，这将干扰砷元素（质量数75）。另一个例子是由等离子体气形成的双氩(ArAr^+)，和硒的主要同位素质量数相同。此外，铬的主要同位素（质量数52）与 $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ ， $^{35}\text{Cl}^{17}\text{O}^+$ ， $^{35}\text{Cl}^{16}\text{OH}^+$ 质谱线重叠，这些干扰由样品基体和等离子体气产生。因此，这些质谱干扰对测定食品中痕量和常量级元素的带来了极高的挑战。

为了克服这些问题，使用NexION®300X ICP-MS (PerkinElmer 有限公司，谢尔顿市，康涅狄格州)对多种食物样品的分析，通过对NIST®(盖瑟斯堡，马里兰州)多种标准物质(SMRs)中毒性元素、典型必需元素和常量元素分析，验证其适用性。

实验过程

六种不同的NIST®食品类标准物质，对各类食品有着的广泛代表性，用作此次方法适用性验证。样品包括菠菜叶(叶类蔬菜)，玉米麸皮(粮食)，小麦粉(粮食)，牛肉(肉类)，贻贝(贝类)和奶粉(乳制品)。样品用Multiwave™3000型微波消解仪的制备成溶液。消解程序见表1。

样品制备

每种标准物质称取0.5-0.6 g至预先洗净的微波消解罐（聚四氟乙烯材质，HF-100型）中，加入 5mL硝酸(Fisher, 优级纯HNO₃)和2mL的过氧化氢(Fisher, 优级纯 H₂O₂)。消解罐放置在16-位消解仪转盘上，消解仪内置有p/T传感器，

放置在一个消解罐上用于监测其内部的压力和温度。此外，外置的红外温度传感器监控了每个消解罐的温度。消化程序分为30min加热和15min冷却，见表1。六种标准物质样品消解后，用去离子水稀释至50mL，溶液澄清透明，说明样品已完全消解。无需再稀释。金标液添加至所有溶液中作汞稳定剂，最终浓度为200 μg/L。试剂空白同样品制备过程。

表1 六种NIST®食品类标准物质消解程序

步骤	功率 (W)	升温时间 (min)	保持时间 (min)
1	500	1	4
2	1000	5	5
3	1400	5	10
4 (冷却)	0	—	15

仪器条件

本次试验所有数据是在带自动进样器的NexION 300X型 ICP-MS常规参数下分析得到。仪器运行参数见表2。

表 2. 本次实验中ICP-MS仪器工作条件

仪器参数	类型/数值/工作模式
雾化器	Glass concentric
雾室	Glass cyclonic
接口锥	Nickel
等离子体气流量	18.0 L/min
辅助气流量	1.2 L/min
雾化气流量	0.98 L/min
样品提升速率	300 μL/min
RF功率	1600 W
积分时间	0.5秒 (As, Se, Hg为1.5秒)
样品读数次数	3
通用池技术™*	碰撞模式 (KED)

*表示PerkinElmer专利技术

六种NIST®标准物质的待测元素校准曲线，由PerkinElmer®纯度级的单元素和多元素标准溶液配制，稀释液用10% HNO_3 溶液。金标液添加至所有溶液中作汞稳定剂，最终浓度为200 $\mu\text{g/L}$ 。然而，需要注意的是要每种食品类标准物质的各类元素含量互不相同。因此，我们只定量分析那些有定值参考的元素。校准曲线配制范围是根据待测元素的预期浓度：高含量的营养元素，钾(K)或钠(Na)；低/中含量必需元素，比如锰(Mn)或铁(Fe)；痕量/超痕量污染物元素如铅(Pb)或汞(Hg)。根据待测元素的定值含量，配制了包括所有待测元素含量范围的由5条校准曲线。分别是：

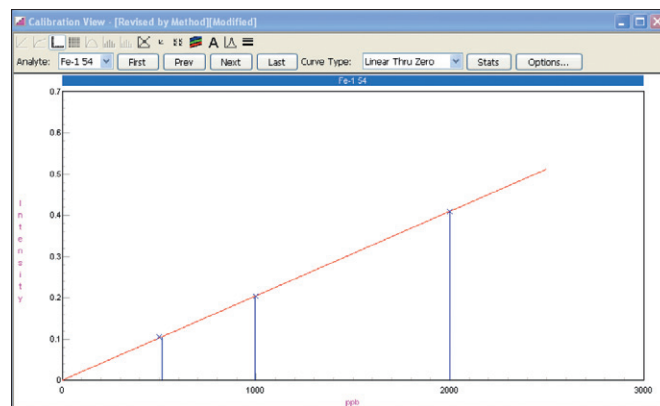
- 1.高含量的营养元素：0 - 300 ppm
- 2.中含量的必需元素：0-20 ppm

3.低含量的微量必需元素：0 - 2 ppm

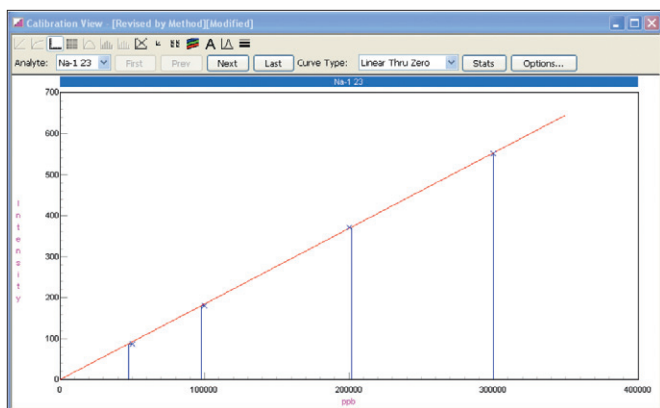
4.痕量级的有害元素：0 - 200 ppb

5.超痕量级的有害元素：0-20 ppb

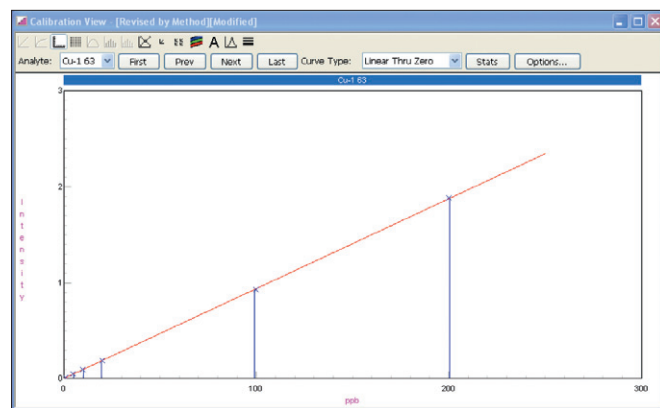
图1 每种含量范围的代表元素校准曲线



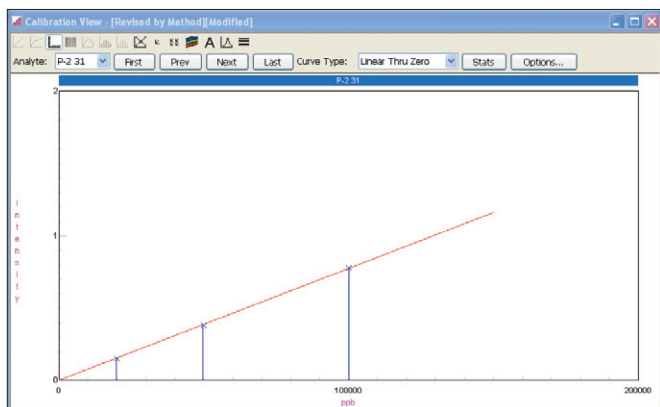
^{54}Fe 校准曲线相关系数 = 0.99997



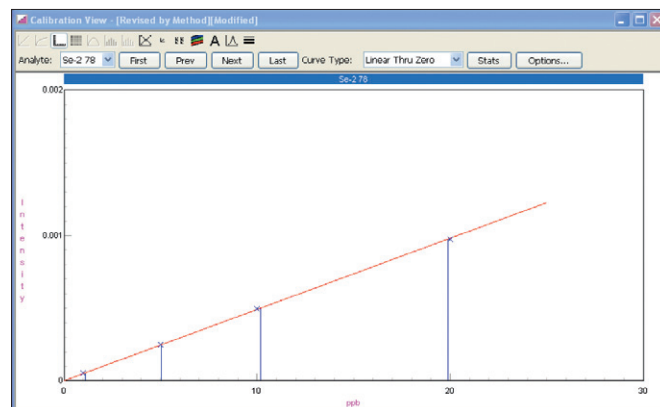
^{23}Na 校准曲线相关系数 = 0.99996



^{63}Cu 校准曲线相关系数 = 0.99999



^{31}P 校准曲线相关系数 = 0.99999



^{78}Se 校准曲线相关系数 = 0.99995

图1. ^{23}Na (0-300 ppm), ^{31}P (0-20 ppm), ^{54}Fe (0-2 ppm), ^{63}Cu (0-200 ppb) 和 ^{78}Se (0-20 ppb) 的校准曲线

除待测元素用多元素混合标准溶液，内标元素如Li, Sc, Ge, In和Tb也使用混合标准溶液，其质量范围覆盖全谱，通过三通接头在线添加至校准，空白和样品溶液中。内标溶液中添加一些醋酸以匹配样品溶液中未消解完全的有机物残留。

结果

取平行样的六种NIST®标准物质（玉米麸、牛肉、贻贝、奶粉、面粉和菠菜叶）定量分析结果按类型逐一列表，见表3-表8。每个样品的所有元素均使用动能甄别(KED)模式测定，氦气作碰撞气。参考值列中的数字在括号()内的不是准确定值，仅用于参考。数据显示测量结果与证书定值很好吻合，特别是那些有已知质谱干扰的元素。那些测量结果在证书定值范围外的元素很大可能是受到的环境污染，也可能在样品制备过程中受到影响。

食物样品经过酸消解后基体成分复杂，并且会造成一些ICP-MS仪器的故障：由于高含量的溶解固体会沉积在接口锥孔和离子透镜上。出于这个原因，仪器的长期稳定性变差。然而，NexION ICP-MS独特的三锥接口和四极杆离子偏转器设计保证了仪器卓越的长期稳定性。图2展示了仪器连续测试6小时以上的长期稳定性：对有高含量溶解固体的食物样品进行连续分析，并在每5个食物样品间分析一个质量控制(QC)样品。

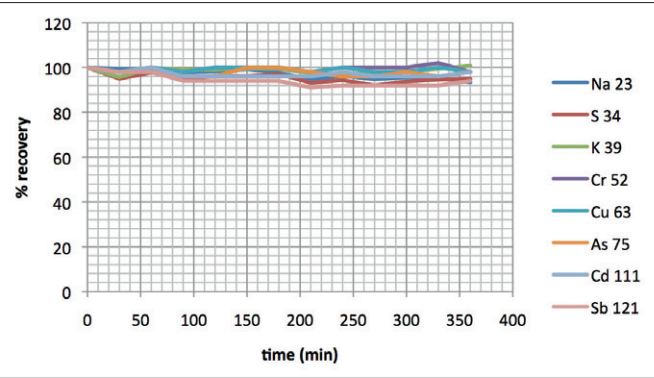


图2. 6小时连续进样部分元素质控标样回收率 (%)

结论

本次实验的ICP-MS适用于分析经消解的复杂基体食物类样品。六种NIST®标准物质的测量结果与其证书定值吻合程度，表明NexION 300X型ICP-MS能够对各类食物样品进行有效分析。除了可以有效消除干扰，NexION 300X还能够对常量元素与低含量元素同时测量，而无需稀释样品。独特的离子传输设计能够有效消除沉积，从而在分析复杂基体样品时获得优异的长期稳定性，和对微量元素分析更准确的结果。

表3 NexION 300 ICP-MS 测试NIST® 8433 玉米粉结果

元素	质量数 (amu)	证书定值 (mg/kg)	测量结果 (mg/kg)
B	11	2.8 ±1.2	3.2
Na	23	430 ±31	399
Mg	26	818 ±59	787
Al	27	1.01 ±0.55	1.15
P	31	171 ±11	158
S	34	860 ±150	738
K	39	566 ±75	548
Ca	44	420 ±38	434
V	51	0.005 ±0.002	0.005
Cr	52	(0.11)	0.08
Fe	54	14.8 ±1.8	13.7
Mn	55	2.55 ±0.29	2.53
Co	59	(0.006)	0.005
Ni	60	0.158 ±0.054	0.143
Cu	63	2.47 ±0.40	2.54
Zn	66	18.6 ±2.2	17.0
As	75	(0.002)	<0.006
Se	78	0.045 ±0.008	0.056
Sr	88	4.62 ±0.56	4.56
Mo	98	0.252 ±0.039	0.255
Cd	111	0.012 ±0.005	0.013
Sn	118	–	0.015
Sb	121	(0.004)	0.003
Ba	137	2.40 ±0.52	2.26
Hg	202	0.003 ±0.001	0.005
Pb	208	0.140 ±0.034	0.122
Tl	205	–	<0.0001
Th	232	–	<0.00008
U	238	–	<0.00002

表4. NexION 300 ICP-MS 测试NIST® 8414 牛肉结果

元素	质量数 (amu)	证书定值 (mg/kg)	测量结果 (mg/kg)
B	11	0.6 ±0.4	0.4
Na	23	2100 ±80	2000
Mg	26	960 ±95	960
Al	27	1.7 ±1.4	1.6
P	31	8360 ±450	7250
S	34	7950 ±410	6820
K	39	15170 ±370	14180
Ca	44	145 ±20	143
V	51	(0.005)	0.006
Cr	52	0.071 ±0.038	0.092
Fe	54	71.2 ±9.2	71.2
Mn	55	0.37 ±0.09	0.44
Co	59	0.007 ±0.003	0.014
Ni	60	0.05 ±0.04	0.05
Cu	63	2.84 ±0.45	2.81
Zn	66	142 ±14	140
As	75	0.009 ±0.003	0.011
Se	78	0.076 ±0.010	0.11
Sr	88	0.052 ±0.015	0.081
Mo	98	0.08 ±0.06	0.08
Cd	111	0.013 ±0.011	0.013
Sn	118	–	0.14
Sb	121	(0.01)	0.01
Ba	137	(0.05)	0.04
Hg	202	0.005 ±0.003	0.003
Pb	208	0.38 ±0.24	0.34
Tl	205	–	0.002
Th	232	–	<0.00008
U	238	–	<0.00002

表5. NexION 300 ICP-MS 测试NIST® 2976 贻贝结果

元素	质量数 (amu)	证书定值 (mg/kg)	测量结果 (mg/kg)
B	11	–	27.5
Na	23	(35000 ±1000)	35000
Mg	26	(5300 ±500)	4800
Al	27	(134 ±34)	149
P	31	(8300)	6900
S	34	(19000)	16000
K	39	(9700 ±500)	9700
Ca	44	(7600 ±300)	7400
V	51	–	0.87
Cr	52	(0.50 ±0.16)	0.50
Fe	54	171.0 ±4.9	190
Mn	55	(33 ±2)	40
Co	59	(0.61 ±0.02)	0.67
Ni	60	(0.93 ±0.12)	0.87
Cu	63	4.02 ±0.33	3.91
Zn	66	137 ±13	145
As	75	13.3 ±1.8	16.4
Se	78	1.80 ±0.15	2.52
Sr	88	(93 ±2)	79
Mo	98	–	0.56
Cd	111	0.82 ±0.16	0.88
Sn	118	(0.096 ±0.039)	0.103
Sb	121	–	0.011
Ba	137	–	0.61
Hg	202	0.061 ±0.0036	0.058
Pb	208	1.19 ±0.18	1.06
Tl	205	(0.0013)	0.003
Th	232	(0.011 ±0.002)	0.012
U	238	–	0.22

表7. NexION 300 ICP-MS 测试NIST® 1549 奶粉结果

元素	质量数 (amu)	证书定值 (mg/kg)	测量结果 (mg/kg)
B	11	–	2.1
Na	23	4970 ±100	4700
Mg	26	1200 ±30	1170
Al	27	(2)	0.7
P	31	10600 ±200	10500
S	34	3510 ±50	3290
K	39	16900 ±300	16500
Ca	44	13000 ±500	12800
V	51	–	0.003
Cr	52	0.0026 ±0.0007	<0.003
Fe	54	1.78 ±0.10	1.98
Mn	55	0.26 ±0.06	0.26
Co	59	(0.0041)	0.005
Ni	60	–	0.013
Cu	63	0.7 ±0.1	0.6
Zn	66	46.1 ±2.2	46.7
As	75	(0.0019)	<0.006
Se	78	0.11 ±0.01	0.17
Sr	88	–	3.7
Mo	98	(0.34)	0.37
Cd	111	0.0005 ±0.0002	<0.002
Sn	118	–	<0.002
Sb	121	(0.00027)	<0.001
Ba	137	–	0.83
Hg	202	0.0003 ±0.0002	<0.0007
Pb	208	0.019 ±0.003	0.019
Tl	205	–	<0.0001
Th	232	–	<0.00008
U	238	–	<0.00002

表8. NexION 300 ICP-MS 测试NIST® 8436 面粉结果

元素	质量数 (amu)	证书定值 (mg/kg)	测量结果 (mg/kg)
B	11	–	0.62
Na	23	16.0 ±6.1	17.0
Mg	26	1070 ±80	1030
Al	27	11.7 ±4.7	11.8
P	31	2900 ±220	2330
S	34	1930 ±280	1460
K	39	3180 ±140	2950
Ca	44	278 ±26	262
V	51	0.021 ±0.006	0.026
Cr	52	0.023 ±0.009	0.053
Fe	54	41.5 ±4.0	41.4
Mn	55	16.0 ±1.0	15.1
Co	59	0.008 ±0.004	0.007
Ni	60	0.17 ±0.08	0.17
Cu	63	4.30 ±0.69	4.18
Zn	66	22.2 ±1.7	20.6
As	75	(0.03)	0.01
Se	78	1.23 ±0.09	1.22
Sr	88	1.19 ±0.09	1.19
Mo	98	0.70 ±0.12	0.72
Cd	111	0.11 ±0.05	0.11
Sn	118	–	0.032
Sb	121	–	0.002
Ba	137	2.11 ±0.47	2.04
Hg	202	0.0004 ±0.0002	<0.0007
Pb	208	0.023 ±0.006	0.35
Tl	205	–	<0.0001
Th	232	–	0.001
U	238	–	0.001

Table 8. Analysis of NIST® 1570a Spinach using the NexION 300 ICP-MS.

Element	Mass (amu)	Reference Value (mg/kg)	Experimental Value (mg/kg)
B	11	37.6 ±1.0	37.3
Na	23	18180 ±430	17350
Mg	26	(8900)	8600
Al	27	310 ±11	200
P	31	5180 ±110	4810
S	34	(4600)	4400
K	39	29030 ±520	26600
Ca	44	15270 ±410	15040
V	51	0.57 ±0.03	0.58
Cr	52	–	1.63
Fe	54	–	265
Mn	55	75.9 ±1.9	77.9
Co	59	0.39 ±0.05	0.37
Ni	60	2.14 ±0.10	1.97
Cu	63	12.2 ±0.6	11.6
Zn	66	82 ±3	80
As	75	0.068 ±0.012	0.081
Se	78	0.117 ±0.009	0.21
Sr	88	55.6 ±0.8	58.1
Mo	98	–	0.39
Cd	111	2.89 ±0.07	2.83
Sn	118	–	0.027
Sb	121	–	0.007
Ba	137	–	5.8
Hg	202	0.030 ±0.003	0.028
Pb	208	(0.20)	0.16
Tl	205	–	0.018
Th	232	0.048 ±0.003	0.045
U	238	(0.155 ±0.023)	0.154

珀金埃尔默企业管理（上海）有限公司
地址：上海 张江高科技园区 张衡路1670号
邮编：201203
电话：021-60645888
传真：021-60645999
www.perkinelmer.com.cn



要获取全球办事处的完整列表，请访问[http:// www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs](http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs)

版权所有 ©2014, PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自持有者或所有者的财产。