

采用 Thermo Scientific iCAP RQ ICP-MS 对常规和科研实验室中的食品样品进行全元素分析

Tomoko Vincent¹, Simon Lofthouse², Daniel Kutscher¹ and Shona McSheehy Ducos¹

¹Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany, ²Thermo Fisher Scientific UK

关键词: 砷; 自动化; 食品安全; 氦 KED; 高基质; 高通量; iCAP RQ ICP-MS; 多元素; 质量控制; 大米; 形态分析

目标: 旨在演示如何利用 Thermo Scientific™ iCAP™ RQ ICP-MS 快速高效地对各食品样品中的目标元素进行同时测定。

引言

近年来, 对食品中有毒、必需和营养元素的检测已成为公众关注的话题。由联合国粮农组织和世界卫生组织赞助的各政府间机构主要负责制定食品样品分析的标准测试方法。

除法规遵从的原因外, 对可能通过一系列途径(如工业或环境污染)进入食物链的有毒污染物进行监测亦至关重要。有毒元素一旦进入食物链, 就会对人类健康构成重大威胁。

出于这些原因, 对于食品中高和低浓度的元素, 开发一种简单、稳健的多元素分析方法至关重要。单四级杆(SQ) ICP-MS 的多元素同时分析和宽的动态线性范围使其特别适合食品分析, 可同时测定痕量污染物和高浓度营养元素。

方法

样品前处理

有证参比物质(米粉 IRMM-804 和鸡肉 NCS ZC73016) 用来评价验证本 SQ-ICP-MS 方法。称取每份约 0.5g 样品于密闭的微波消解罐中, 加入硝酸和盐酸的混酸进行微波消解。

消解后, 使用超纯水定容至 50 mL。用 1% (v/v) 的 HNO₃ 溶液制备标准溶液、空白溶液和洗涤液。主要元素 (Na、Mg、P、S、K 和 Ca) 的校准浓度水平分别为 25、50 和 100 mg·L⁻¹; 微量元素的浓度水平为 25、50 和 100 μg·L⁻¹; 采用内标校正, Ga、Rh 和 Ir 的浓度水平分别为 20、10 和 10 μg·L⁻¹。



仪器配置

采用 Thermo Scientific iCAP RQ ICP-MS 进行所有测试。所用的进样系统包括 Peltier 制冷 (3°C) 双流雾化室、PFA 雾化器和石英炬管 (2.5mm 内径可拆卸中心管)。仪器使用纯氦作为碰撞气体, 以单一、对各元素普遍适用的动能歧视 (KED) 碰撞池模式运行。所有样品均使用 Elemental Scientific SC4 DX 自动进样器 (Omaha, NE, USA) 分析显示。

主要分析条件

iCAP RQ ICP-MS 采用表1所示工作参数在单一氦 KED 模式下运行。

表 1. 仪器运行参数

参数	值
正向功率	1500W
雾化气流量	0.9L·min ⁻¹
辅助气流量	0.8L·min ⁻¹
冷却气体流量	14.0L·min ⁻¹
QCell 条件	He和3V KED 模式下, 4.5mL·min ⁻¹
样品提升/清洗时间	每个样品为 45s
驻留时间	根据分析物进行优化
点数/周	1
每周重复次数	3
采集时间合计	3min

结果

独特的 Thermo Scientific™ QCell flatapole 技术让单一、对各元素普遍适用的氦 KED 模式的应用成为可能。样品通量在单一分析模式下得以显著提高——成为食品分析的核心优势（因为可能要快速筛选大量样品）。iCAP RQ ICP-MS QCell 的高输送量为精确分析低质量分析物（如 Li）提供足够的低质量灵敏度，从而使所有分析物均能在单一测量模式下进行可靠测量。

表2列出了此法测得的多种分析物可达到的典型检出限。鉴于该分析所需的稀释系数为 1:100，对于所有待测的元素，方法检出限可轻松做到 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 级别，主成分元素的检出限远低于食品分析所需的目标水平。

图1和图2所示为利用iCAP RQ ICP-MS在单一氦 KED 模式下对低浓度（Li, 0-100 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ）和高浓度（Na, 0-100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ）分析物同步测定出的外部校准曲线。表 2 列出了米粉和鸡肉这两种参比物质的测量结果。

在所分析的两份参比物质中，观察到测得值和参考值间存在高度一致性。

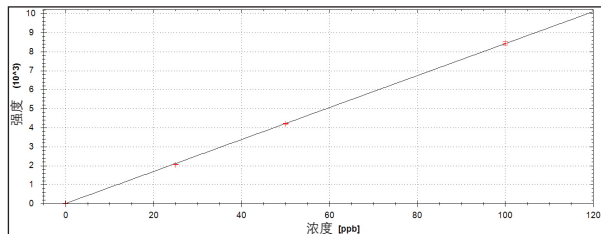


图 1 在氦 KED 模式下，7Li 的校准曲线。

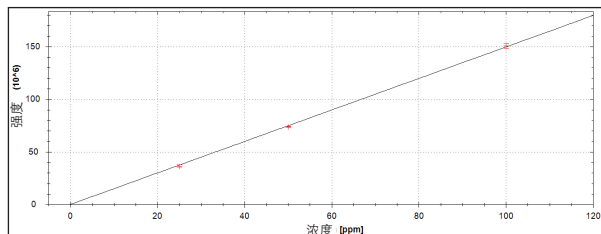


图 2 在氦 KED 模式下，23Na 的校准曲线。



iCAP RQ ICP-MS

表 2 稀释校正的MDL和参比物质测定结果：计算 5 次独立分析的相对标准偏差。
除非另有说明，所报告的浓度均为 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

同位素	方法检出限 (MDL)	IRMM-804 大米			NCS ZC73016 鸡肉		
		测得值	认证值	% RSD	测得值	认证值	% RSD
⁷ Li	3	-	-	-	28 ± 1	34 ± 7	1.9
¹¹ B	10	-	-	-	730 ± 23	760 ± 130	1.9
²³ Na	0.3 (mg·L ⁻¹)	-	-	-	1310 ± 25	1440 ± 90	1.3
²⁵ Mg	0.01 (mg·L ⁻¹)	-	-	-	1200 ± 22	1280 ± 100	1.1
³¹ P	0.6 (mg·L ⁻¹)	-	-	-	8950 ± 220	9600 ± 800	1.7
³⁴ S	9 (mg·L ⁻¹)	-	-	-	8310 ± 220	8600 ± 500	1.9
³⁹ K	0.5 (mg·L ⁻¹)	-	-	-	14000 ± 480	14600 ± 700	1.8
⁴⁴ Ca	0.2 (mg·L ⁻¹)	-	-	-	200 ± 4	220 ± 20	1.7
⁵² Cr	0.2	-	-	-	450 ± 10	590 ± 110	0.9
⁵⁵ Mn	1	35800 ± 470	34200 ± 2300	0.5	1640 ± 20	1650 ± 70	0.8
⁵⁶ Fe	4	-	-	-	32700 ± 260	31300 ± 3000	0.7
⁶⁰ Ni	2	-	-	-	153 ± 2	150 ± 30	0.8
⁶⁵ Cu	0.8	2650 ± 30	2740 ± 240	0.4	1350 ± 11	1460 ± 120	0.7
⁶⁶ Zn	2	23100 ± 270	23100 ± 1900	0.7	25300 ± 220	26000 ± 1000	0.6
⁷⁵ As	0.2	52.3 ± 0.8	49 ± 4	1.4	115 ± 1	109 ± 13	0.9
⁷⁸ Se	1	35.1 ± 1.0	38 (Reference value)	1.3	549 ± 11	490 ± 60	1.6
⁸⁸ Sr	0.1	-	-	-	611 ± 11	640 ± 80	1.6
⁹⁸ Mo	1	-	-	-	112 ± 1	110 ± 10	1.9
¹¹¹ Cd	0.3	1620 ± 9	1610 ± 70	0.7	-	-	-
¹³⁸ Ba	0.3	-	-	-	1610 ± 16	1500 ± 400	1.4
¹⁴¹ Pr	0.02	-	-	-	2.6 ± 0.1	2.8 ± 0.6	1.6
²⁰⁸ Pb	0.1	460 ± 8	420 ± 70	0.8	90.7 ± 2.0	110 ± 20	1.0

作为研究的一部分，在分析过程中对参比物质进行重复分析。每种参比物质均进行了独立的5次测试，来评价方法的重复性。

表2中的结果表明，经过8小时测试，米粉和鸡肉参比物质的5次重复分析具有良好的重复性，所得到的测定元素的RSD均<2%。

Qtegra™智能科学数据处理方案™ (ISDS) 质控软件

质控对常规分析至关重要。为确保对方法所述的高基质样品进行质控，在整个分析过程中对内标物进行监控，并定期进行持续校准确认 (CCVs)。

在整个分析过程中对内标物的绝对抑制和相对漂移进行了评估，进一步表明 iCAP RQ ICP-MS在对高基质样品进行长时间测量时具有稳定性和稳健性。图3所示为运行过程中内标物信号的变化。

经过8个小时，150多份的样品测试，内标信号的漂移极小，表明无论是在基体耐受还是干扰消除方面，均突显了iCAP RQ ICP-MS卓越的稳定性。

强大而且对各元素普遍适用的He KED模式有效的消除了复杂基体的干扰，从而提供准确的测试结果。

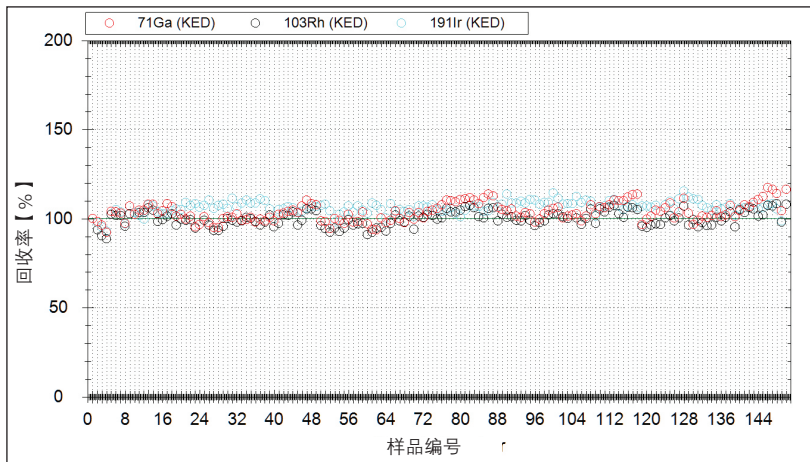


图 3. 8小时分析中内标物峰值强度变化

在整个分析流程中，定期分析持续校正确认标准品 (CCV) 和参比物质。分析结果与预期浓度非常一致，这表明此方法具有可靠的稳定性。

在 8 小时的分析过程中，每隔一段时间对 6 个 CCV 标准品进行分析。图 4 所示为 CCV 标准品测试的平均浓度和高低浓度误差限。在整个分析过程中，CCV 检查表明，不同批次的食品样品间漂移极小，故无需在 8 小时分析周期内重新校准灵敏度。

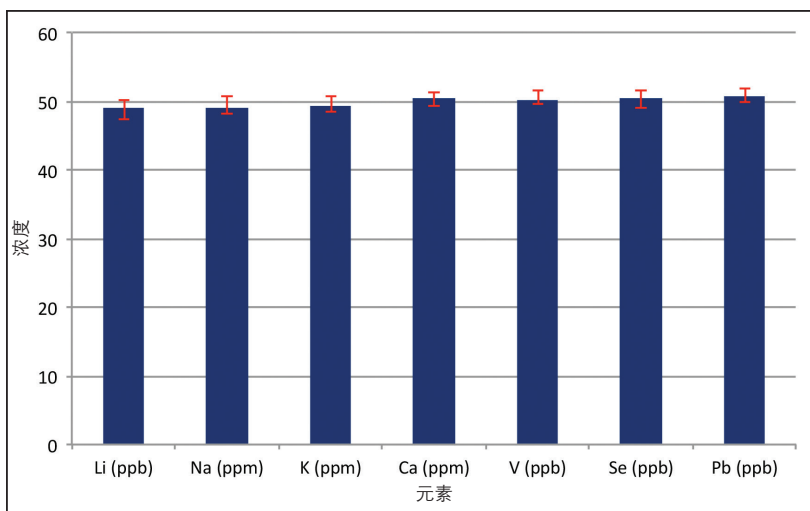


图 4. CCV标准品测试结果

用户定义的质量分辨率分辨率动态范围控制

在 Qtegra ISDS 软件中，用户可轻松选择普通分辨率或高分辨率分辨模式 (图 5)。在食品、环境和临床研究样品中，此功能对扩大动态范围极为重要。

质量数	△	停留时间(s)	通道	间隔 (u)	测量模式	分辨率
23Na	(KED)	0.01	1	0.1	KED	高
24Mg	(KED)	0.01	1	0.1	KED	正常
39K	(KED)	0.01	1	0.1	KED	正常

图 5. Qtegra ISDS 软件截屏所示的测量模式。

在普通分辨率模式下，峰宽为 0.75 amu，峰高为 10%；在高分辨率模式下，峰宽较窄，为 0.25 amu。使用该高分辨率模式，降低了灵敏度，用以在不同浓度范围内产生线性校准曲线。

该功能可用于钠 (Na) 等分析物。其原因是钠在热等离子体中具有较低的电离势 (5.1391eV) 和较高灵敏度，当校准浓度达到 1000 mg·L⁻¹ 时，可能会超过 SQ-ICP-MS 检测器所能检测的动态范围。

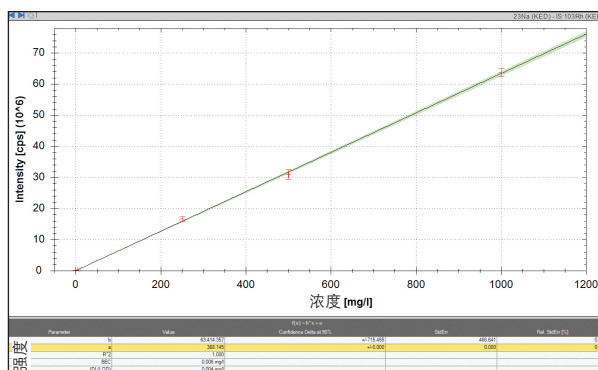


图 6. 所示为 ²³Na 在浓度为 0、5、250、500 和 1000 mg·L⁻¹ 时的全校准。其中，利用高分辨率和氦 KED 模式，线性度 R=1.000，背景等效浓度 (BEC) 仅为 6 μg·L⁻¹。

采用 iCAP RQ ICP-MS 对有机糙米糖浆进行 IC-ICP-MS 形态分析

有关食品中砷 (As) 测定的媒体报道和科学出版物重新引发了消费者群体和政客们的关注，引起了国家监管机构的响应。

有机糙米糖浆 (OBRS) (多种有机食品中的成分) 中砷含量过高的报告发布之后，美国食品药品监督管理局 (FDA) 进行了有关大米和米制品中砷含量的一项研究，并于 2013 年 9 月 6 日 1 发布。

Thermo Fisher Scientific 应用专家根据之前的研究成果，先用 ICP-MS 分析出 OBRS 样品中砷的总含量，后用 IC-ICP-MS 测定出 6 种砷形态的浓度：两种有毒无机砷形态 (As (III) 和 As (V)) 和四种有机砷形态。其中有机砷被认定为无害物质。

在氦 KED 模式下进行砷形态分析，旨在有效减少多原子对 (单一同位素) 砷 (m/z =75) 分析的干扰。结合运用 Thermo Scientific™ Dionex™ ICS-5000+ 离子色谱

系统和 iCAP RQ ICP-MS (作为高灵敏度和选择性砷检测器) 进行色谱分离。

在砷形态分析中, OBRS 样品的制备方法: 取1.5 g OBRS, 添加 15mL 0.28 M HNO₃, 并回流冷却 90 分钟。

结论

iCAP RQ ICP-MS 已被证明是对复杂食品样品进行多元素测定的绝佳仪器。

iCAP RQ ICP-MS 高度灵敏, 分析稳定, 能在简单的样品消解步骤后对食品中的主量和痕量分析物浓度进行常规测量。

通过利用 iCAP RQ ICP-MS 碰撞池技术中的单一氩 KED 模式进行广谱的干扰消除, 并同步测定各类食品样品中目标元素, 可简化上述分析方法。配有 Qtegra ISDS 软件的 iCAP RQ ICP-MS 能为日常和研究环境下进行质量控制和形态分析提供理想的解决方案。



与 Dionex ICS-5000 IC 系统配套的 iCAP RQ ICP-MS

参考文献

- [1] FDA Statement on Arsenic in Brown Rice Syrup, February 2012: <http://www.fda.gov/Food/FoodborneIllnessContaminants/Metals/ucm292531.htm>

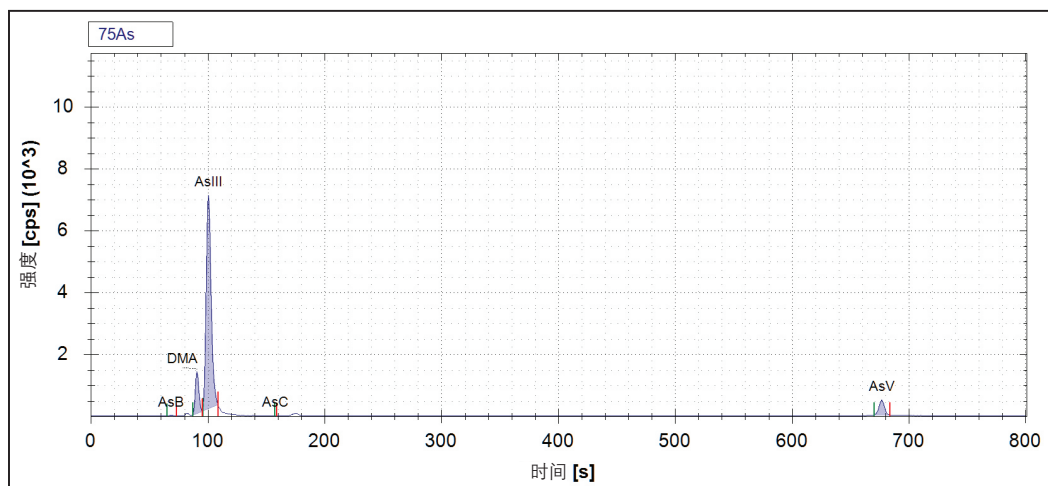


图 7 为 OBRS 样品中砷形态的色谱分离。
通过对比标准品的保留时间, Qtegra ISDS 软件可自动识别砷的各形态。

赛默飞世尔科技(中国)有限公司

免费服务热线: 800 810 5118
400 650 5118 (支持手机用户)

ThermoFisher
SCIENTIFIC