

## 食品分析

## 使用单四极杆 ICP-MS 准确可靠的实现食品及饮料样品长期分析

### 作者

Sukanya Sengupta<sup>1</sup>,  
Bhagyesh Surekar<sup>1</sup>, Laurent  
Naels<sup>2</sup>, Daniel Kutscher<sup>1</sup>

<sup>1</sup>赛默飞世尔科技, 德国不莱梅市

<sup>2</sup>CSC, 赛默飞世尔科技, 法国维尔邦

### 关键词

iCAP RQplus ICP-MS; 食品分析; 饮料; 高灵敏度, 准确度; 稳健性; 有毒元素, 营养元素; AGD

### 目标

证明 Thermo Scientific™ iCAP™ RQplus ICP-MS 适用于对大量食品和饮料样品中的营养元素和微量有毒元素进行稳健可靠的分析。

### 引言

人体每日所需营养是确保健康长寿的重要因素。在生鲜和包装类食品、食品补充剂和饮料中, 通常含有钙、镁等元素, 它们是人体所必需的大量营养素。如果铅、镉和汞等有毒重金属通过生物累积和生产过程进入这些食品, 则会影响人体健康。基于有毒元素引入人体后产生危险时的浓度水平, 欧盟 EC 第 1881/2006<sup>1</sup> 号条例、国标 GB-2762-2017<sup>2</sup> 等官方条例规定了这类元素在食品中的最大允许限值。

所有食品必须定期进行营养元素和有毒元素筛查, 同时还要符合适用的监管方法中规定的限值。电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 是一种高灵敏度技术, 非常适合这类测量。然而, 由于食品样品种类繁多, 样品基质千差万别, 因此在检测过程有很多难点。尤其对于每天进行大量食品样品检测的实验室就显得更有挑战。

同时，如果对大量不同的样品类型进行分析，就有可能需要对分析系统进行更频繁的维护。如果计划不当，会导致意外停机，实验室的整体效率也会中断。本文介绍了 Thermo Scientific™ iCAP™ RQplus ICP-MS 仪，采用氦气稀释 (AGD) 技术，简化了典型食品饮料的多元素分析流程，适合进行大规模分析。同时展示了标配氦气稀释技术的 RQplus 如何克服基质效应，提高数据质量和分析稳定性，确保得到精确且可靠的结果。

## 实验

### 仪器参数

在本研究中，采用 iCAP RQplus ICP-MS 仪分析了 25 种不同的食品和饮料，以及 6 种标准物质（有证-CRM，无证-RM）。将微波消解（如果适用）后的样品直接放置在自动进样器上，无需进一步手动稀释，而是采用 AGD 对样品进行稀释。所有仪器参数见表 1。

表 1. 仪器参数

| 仪器参数        | 设置  |
|-------------|---|
| 雾化器         | 硼硅酸盐玻璃 MicroMist™，400 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$                   |
| 泵管          | 橙色-绿色，内径 0.38 mm  |
| 蠕动泵转速       | 25 rpm  |
| 雾化室         | 石英旋流雾化室，2.7°C   |
| 炬管          | 石英炬管  |
| 中心管         | 内径 2.5 mm，石英中心管   |
| 接口          | 镍采样锥和截取锥，高基体嵌片  |
| 等离子体功率      | 1550 W  |
| AGD 设置      | 低   |
| 雾化器气体       | 0.39 L/min  |
| 附加气体流量 (Ar) | 0.55 L/min  |
| CRC 气体      | 100% He, 4.3 mL/min   |
| KED         | 3 V   |
| 扫描设置        | 驻留时间 – Hg、Pb、Se 为 0.2 秒；As、Cd、Ni、Cu、Fe、Zn 为 0.1 秒；其他为 0.05 秒；5 次扫描，重复 3 次 |
| 自动进样器       | iSC-65  |
| 单位样品时间      | 2 分 32 秒（包括提升、3 次重复、清洗和冲洗时间）  |

AGD 所使用的氦气由仪器直接供应，并使用质量流量计进行精确调节。测量时，以氦气作为碰撞池气体，将 AGD 与动能歧视模式 (KED) 相结合。使用该方法可以进行精确、高灵敏度分析，而不会出现基质过度抑制和/或增强。同时，还能实现不同基质类型的食品和饮料样品中关键分析物痕量级的准确定量。自动稀释大大减少了到达等离子体的样品量，进一步减少了接口区域的样品量，由此，可以显著减少对进样系统和接口的维护。事实上，在整个测试过程中，均无需进行雾化器和接口的清洁。

Thermo Scientific™ iSC-65 Autosampler 用于样品自动进样，独特的 Step Ahead function 功能实现了在样品数据采集的过程中同时进行后续探针冲洗和进样系统清洗，从而缩短单位样品的总运行时间。单位样品的分析时间（包括对总共 26 个元素进行 3 次重复分析）为 2 分 32 秒。

### 样品和有证标准物质列表

本研究分析了从当地超市购买的共 20 种不同含水量的食品样品和 5 种不同的饮料样品。根据样品特性，将样品分为五组，每组包含五个未知样品（表 2）。对不同的食品组和食品基质组成进行相互区分，例如富含碳水化合物、富含脂肪等。为了进行准确度检查，还使用相同的方法制备和分析了六种不同的 CRM 和 RM。这些材料的详细信息汇总见表 2。采用不同种类的样品和标准物质旨在覆盖分析检测实验室中的大量典型样品。

表 2.不同样品组及其运行实验日的详细信息，每组 5 个样品，研究中分析了标准物质（CRM 和 RM）。高含水量样品标记为蓝色，饮料为澄清液体，其余为干样品。

| 实验日   | 组号 | 样品组详细信息     | 样品 1 | 样品 2 | 样品 3 | 样品 4 | 样品 5   |
|-------|----|-------------|------|------|------|------|--------|
| 第 1 天 | 1  | 富含碳水化合物和蛋白质 | 大米   | 谷物   | 古斯米  | 面粉   | 鱼（沙丁鱼） |
| 第 2 天 | 2  | 蔬菜和水果       | 果泥-1 | 果泥-2 | 番茄   | 菠菜   | 胡萝卜    |
| 第 3 天 | 3  | 调味料         | 芥末酱  | 胡椒粉  | 芫荽   | 罗勒   | 肉桂     |
| 第 4 天 | 4  | 牛奶和高脂肪      | 婴儿配方 | 奶粉   | 饼干   | 可可粉  | 巧克力饮品  |
| 第 5 天 | 5  | 饮料          | 苹果汁  | 橙汁   | 可乐   | 调味水  | 运动饮料   |

第 6 天至第 9 天的测试将所有不同组的样品随机混合在一起。

|          |              |              |                    |                |                |                 |
|----------|--------------|--------------|--------------------|----------------|----------------|-----------------|
| CRM 和 RM | 米粉 SRM 1568b | 鱼 CRM DORM-3 | NIST 2383a 婴儿食品组合物 | 婴儿配方 RM TYG082 | 奶粉 CRM BCR-063 | 饼干 CRM LGC-7103 |
|----------|--------------|--------------|--------------------|----------------|----------------|-----------------|

### 样品制备

在微波消解系统（意大利 Milestone ETHOS™，Milestone SRL）中，采用密闭容器微波消解法制备第 1-4 组（表 2）食品样品。精确称取每份样品的  $0.50 \pm 0.05$  g（干样）或  $2.0 \pm 0.2$  g（湿样）的均质等分试样，加入 4 mL HNO<sub>3</sub>、1.5 mL HCl（67% 和 35-37% (m/v)）(Optima™ 级, Fisher Scientific™) 和 0.5 mL 18 MΩ·cm 超纯水。样品消解处理并冷却（在 210℃、1200 W 下持续 30 分钟，升温时间为 15 分钟）。后用超纯水定容至 50 mL。使用该方法，对第 1-4 组的所有 20 个食品样品和 6 种标准物质进行消解处理。第 5 组的饮料样品无需消解步骤；只需在超声波水浴中脱气 10 分钟，然后用 2% (v/v) 的硝酸 (HNO<sub>3</sub>) 稀释 10 倍。

### 标准制备

所有标准溶液均由 2% (v/v) HNO<sub>3</sub> 的酸性基质中的单元素标准溶液（SPEX CertiPrep™，美国新泽西州麦塔成）制备而成。根据元素在常规食品基质中的预期浓度范围，对这些元素进行分组（表 3）。将鱼 DORM-3 CRM 标物稀释 10 倍，使砷和汞的浓度进入校准范围内，而不增加这些元素的更高浓度标准，在大多数已研究食品中，这些元素的浓度严格控制在极低的限值。

借助 T 形管，在线添加含有  $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  Sc 和各  $20 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  Y、Rh、Lu 和 Tl 的内标液。对于包含饮料样品的序列，将 4% (v/v) 的异丙醇 (IPA) 与其他元素一起添加到内标液中，以补偿众所周知的对某些元素如砷 (As) 和硒 (Se) 的碳增强效应。

在对大量样品进行不间断分析的过程中，标准溶液 (Std 4) 还作为质量控制 (QC) 标准品，用于定期检查数据质量。

表 3.标准溶液及其浓度列表(第 1-3 组浓度单位为  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，第 4-8 组浓度单位为  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )

| 分组 | 元素   | 标准品 1 | 标准品 2 | 标准品 3 | 标准品 4 | 标准品 5 | 标准品 6 |
|----|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1  | Hg   | 0.005 | 0.01  | 0.05  | 0.1   | 0.5   | 1     |
| 2  | Ag, As, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Li, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn | 0.05  | 0.1   | 0.5   | 1     | 5     | 10    |
| 3  | Mn   | 0.5   | 1     | 5     | 10    | 50    | 200   |
| 4  | B, Be, Fe, Zn  | 0.005 | 0.01  | 0.05  | 0.1   | 0.5   | 1     |
| 5  | Al   | 0.025 | 0.05  | 0.25  | 0.5   | 2.5   | 5     |
| 6  | P, Mg  | 1     | 2     | 10    | 20    | 100   | 200   |
| 7  | Ca, K  | 1.5   | 3     | 15    | 30    | 150   | 300   |
| 8  | Na   | 3     | 6     | 30    | 60    | 300   | 600   |

### 实验设计

为了证明该方法适合于按照典型食品检测实验室的做法，对各种不同的食品基质以及每日大量样品进行分析，在两周期间的九个工作日内，运行了其中几项持续时间较长的实验。在第 1 天至第 5 天，属于表 2 所示样品组的样品在单个序列内运行。从第 6 天开始，所有样品再一起运行 3 天。第 5 天和第 9 天，混合物中包含饮料样品（第 5 组），这两天的内标液中均含有 4% (v/v) 的 IPA。

测量序列由空白和标准溶液组成，然后是 QC 标准品 (Std 4)，该 QC 标准品首先作为初始校准验证 (ICV) 溶液运行，然后作为每十个未知样品运行后的校准验证 (CCV) 溶液。CRM 和 RM 分布于整个序列中，用于定期准确度检查。日常实验由约 8-10 小时的不间断测量构成，以检查所开发方法的信号稳定性和稳健性。结果将在以下章节中讨论。

## 软件

采用 Thermo Scientific™ Qtegra™ Intelligent Scientific Data Solution™ (ISDS) 软件，选用三种现成可用的 AGD 调谐器中的一种进行仪器调谐，并设置测量序列和数据采集。用于 iCAP RQplus ICP-MS 的 Qtegra ISDS 软件包括 Thermo Scientific™ Hawk™ 耗材和维护助手，该软件允许设置专用警报，以满足定期维护要求。还可以基于定期性能检查期间获取的数据，跟踪仪器在更长时间内的性能，从而全面记录仪器在使用寿命内的状态。利用仪器软件中可用的自动调谐程序，优化 AGD 水平。在整个研究期间，仪器仅在刚开始调谐一次，整个过程中未观察到灵敏度有任何显著下降的情况，如图 1 所示。

## 结果与讨论

### 线性和灵敏度

根据不同食品样品中元素的预期浓度，分析范围很广（从  $0.005 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ （汞）到  $600000 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ （钠）），只需一次分析即可获得有毒元素和营养元素含量（表 2 和表 3）。

Qtegra ISDS 软件中提供了现成可用的基于 10 次空白样重复的仪器检出限 (IDL)、背景等效浓度 (BEC) 和相关系数 ( $R^2$ )。通过将相关稀释因子 (DF)与溶液定量限 (LOQ) 相乘，计算未处理样品中特定元素的方法定量限 (MLOQ)，其中  $\text{LOQ} = 3 \times \text{IDL}$ 。本研究中确定的 IDL、 $R^2$  和 MLOQ 值见表 4。MLOQ 均远低于法规通常要求的不同食品基质的限值。

由于饮料样品并未消解，而只是稀释，其中碳的含量（即糖、甜味剂等）可能会导致等离子体中电离电位较高的元素出现信号增强的情况，特别是的砷和硒 (As, Se)。为此内标液中添加了 4% (v/v) 的 IPA，使得所有样品和标准溶液中具有相似的碳含量（不考虑样品和标准溶液的天然基质组成）。这样就可以确保砷和硒的精确测量，也能为这些元素提供更好的 IDL（表 3）。通过这一程序，还可以在相同的测量序列内，采用所有样品的相同方法，同时对消解和未消解样品（但不含粒状物质）进行分析。



图 1.整个研究期间 iCAP RQplus ICP-MS 仪的灵敏度性能图

表 4. 目标分析物和灵敏度列表, 灵敏度表示为未处理样品中单个元素的检出限 (IDL) 和方法定量限 (MLOQ)。MLOQ 计算为稀释因子 (DF)  $\times 3 \times \text{IDL}$ 。蓝色值以  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  为单位, 其他值以  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  为单位。

| 分析物               | R <sup>2</sup> | LOD    | 饮料样品中的<br>MLOQ, DF = 10 | 食品湿样品中的<br>MLOQ, DF = 25 | 食品干样品中的<br>MLOQ, DF = 100 |
|-------------------|----------------|--------|-------------------------|--------------------------|---------------------------|
| <sup>7</sup> Li   | 0.9994         | 0.193  | 5.8                     | 14.5                     | 57.9                      |
| <sup>9</sup> Be   | 0.9997         | 0.002  | 0.05                    | 0.11                     | 0.45                      |
| <sup>23</sup> Na  | 0.9995         | 0.002  | 0.1                     | 0.1                      | 0.5                       |
| <sup>24</sup> Mg  | 0.9999         | 0.001  | 0.02                    | 0.05                     | 0.18                      |
| <sup>27</sup> Al  | 0.9994         | 0.001  | 0.02                    | 0.05                     | 0.19                      |
| <sup>31</sup> P   | 0.9999         | 0.012  | 0.4                     | 0.9                      | 3.6                       |
| <sup>39</sup> K   | 0.9995         | 0.006  | 0.2                     | 0.4                      | 1.7                       |
| <sup>44</sup> Ca  | 0.9998         | 0.006  | 0.2                     | 0.4                      | 1.7                       |
| <sup>52</sup> Cr  | 0.9994         | 0.015  | 0.5                     | 1.1                      | 4.5                       |
| <sup>55</sup> Mn  | 0.9999         | 0.0004 | 0.01                    | 0.03                     | 0.11                      |
| <sup>57</sup> Fe  | 0.9994         | 0.0005 | 0.01                    | 0.04                     | 0.15                      |
| <sup>59</sup> Co  | 0.9999         | 0.004  | 0.1                     | 0.3                      | 1.2                       |
| <sup>60</sup> Ni  | 0.9998         | 0.013  | 0.4                     | 1.0                      | 4.0                       |
| <sup>65</sup> Cu  | 0.9994         | 0.032  | 1.0                     | 2.4                      | 9.6                       |
| <sup>66</sup> Zn  | 0.9998         | 0.133  | 4.0                     | 9.9                      | 39.8                      |
| <sup>75</sup> As* | 0.9996         | 0.004  | 0.1                     | 0.3                      | 1.3                       |
| <sup>77</sup> Se* | 0.9997         | 0.015  | 0.5                     | 1.2                      | 4.6                       |
| <sup>111</sup> Cd | 0.9997         | 0.005  | 0.1                     | 0.4                      | 1.5                       |
| <sup>118</sup> Sn | 0.9993         | 0.013  | 0.4                     | 0.9                      | 3.8                       |
| <sup>121</sup> Sb | 0.9999         | 0.013  | 0.4                     | 1.0                      | 3.9                       |
| <sup>140</sup> Ce | 0.9999         | 0.001  | 0.02                    | 0.06                     | 0.23                      |
| <sup>202</sup> Hg | 0.9998         | 0.003  | 0.1                     | 0.2                      | 0.9                       |
| <sup>208</sup> Pb | 0.9997         | 0.001  | 0.03                    | 0.08                     | 0.30                      |

\*含 IPA

### 准确度

本研究中的每一个长序列均包括几个 CRM 和 RM 样品, 代表广泛的样品范围。相对于认证浓度的 CRM, 不同元素的回收率并位于一般可接受的范围 80–120%, 多数回收率在 90–105% 范围内 (表 5)。有些适用于食品分析的规定方法对于 CRM 分析物浓度回收率<sup>3</sup> 的接受范围甚至达到 75–125%, 因此这里得到的回收率有力地验证了方法的准确度。

对于饮料的准确度检查, 由于没有合适的标准物质, 采用加标  $5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  进行加标回收率测试。回收率在  $100 \pm 10\%$  范围内, 砷和硒的回收率结果与其他分析物的范围相同, 从而证实了回收率结果并未因碳增强而出现正向偏差, 因此向内标液中加入 4% (v/v) IPA 即可有效克服这一影响。

表 5.长期实验中 CRM 和 RM 的“n”个单次测量的认证值、平均回收率和相关标准偏差。标有 \* 的值为已知参考值，而非认证值。

| 元素                | 饼干 CRM LGC-7103           |           | TYG RM082 婴儿配方           |           | NIST CRM 2383a 婴儿食品组合物    |           |
|-------------------|---------------------------|-----------|--------------------------|-----------|---------------------------|-----------|
|                   | n= 40                     | 稀释因子= 100 | n= 50                    | 稀释因子= 100 | n= 16                     | 稀释因子 = 25 |
|                   | 认证值 (mg·L <sup>-1</sup> ) | 平均回收率 (%) | 认证值(mg·L <sup>-1</sup> ) | 平均回收率 (%) | 认证值 (mg·L <sup>-1</sup> ) | 平均回收率 (%) |
| <sup>23</sup> Na  | 5010 ± 400                | 96 ± 7    | 1698 ± 29                | 93 ± 6    | 195 ± 29                  | 94 ± 9    |
| <sup>24</sup> Mg  | 254 ± 59                  | 92 ± 6    | 505 ± 7                  | 92 ± 6    | 212.2 ± 4.0               | 106 ± 7   |
| <sup>31</sup> P   | 900 ± 140                 | 91 ± 5    | 2898 ± 60                | 90 ± 11   | 453 ± 11                  | 90 ± 9    |
| <sup>39</sup> K   | 1580 ± 170                | 97 ± 6    | 5408 ± 90                | 91 ± 6    | 2910 ± 220                | 102 ± 6   |
| <sup>44</sup> Ca  | —                         | —         | 5355 ± 77                | 95 ± 4    | 342.6 ± 5.0               | 102 ± 11  |
| <sup>55</sup> Mn  | 5.49 ± 0.6                | 100 ± 8   | 0.623 ± 0.022            | 87 ± 11   | 0.963 ± 0.064             | 93 ± 5    |
| <sup>57</sup> Fe  | —                         | —         | 74.8 ± 1.4               | 94 ± 5    | 4.420 ± 0.51              | 104 ± 9   |
| <sup>59</sup> Co  | —                         | —         | —                        | —         | 0.048 ± 0.005             | 100 ± 7   |
| <sup>65</sup> Cu  | —                         | —         | 3.69 ± 0.08              | 101 ± 5   | 0.758 ± 0.082             | 94 ± 6    |
| <sup>66</sup> Zn  | 6.41 ± 0.99               | 113 ± 5   | 52.1 ± 0.9               | 115 ± 5   | 2.22 ± 0.18               | 88 ± 2    |
| <sup>78</sup> Se  | —                         | —         | 0.123 ± 0.007            | 104 ± 10  | —                         | —         |
| 元素                | CRM BCR 063 奶粉            |           | 米粉 SRM 1568b             |           | 鱼 CRM DORM-3              |           |
|                   | n= 16                     | 稀释因子= 100 | n= 21                    | 稀释因子= 100 | n= 10                     | 稀释因子= 100 |
|                   | 认证值 (mg·L <sup>-1</sup> ) | 平均回收率 (%) | 认证值(mg·L <sup>-1</sup> ) | 平均回收率 (%) | 认证值 (mg·L <sup>-1</sup> ) | 平均回收率 (%) |
| <sup>23</sup> Na  | 4370 ± 31                 | 102 ± 8   | —                        | —         | —                         | —         |
| <sup>24</sup> Mg  | 1263 ± 24                 | 108 ± 9   | 559 ± 10                 | 91 ± 7    | —                         | —         |
| <sup>27</sup> Al  | —                         | —         | 4.21 ± 0.34              | 96 ± 8    | —                         | —         |
| <sup>31</sup> P   | 11100 ± 130               | 93 ± 8    | 1530 ± 40                | 83 ± 6    | —                         | —         |
| <sup>39</sup> K   | 17680 ± 190               | 102 ± 7   | 1282 ± 11                | 95 ± 5    | —                         | —         |
| <sup>44</sup> Ca  | 13490 ± 100               | 103 ± 8   | 118.4 ± 3.1              | 103 ± 10  | —                         | —         |
| <sup>55</sup> Mn  | —                         | —         | 19.2 ± 1.8               | 93 ± 6    | —                         | —         |
| <sup>57</sup> Fe  | 2.32 ± 0.23               | 93 ± 4    | 7.42 ± 0.44              | 99 ± 8    | 347 ± 20                  | 92 ± 3    |
| <sup>65</sup> Cu  | 0.602 ± 0.019             | 115 ± 5   | 2.35 ± 0.16              | 96 ± 9    | 15.5 ± 0.63               | 96 ± 11   |
| <sup>66</sup> Zn  | 49 ± 0.6                  | 82 ± 6    | 19.42 ± 0.26             | 101 ± 9   | 51.3 ± 3.1                | 91 ± 3    |
| <sup>75</sup> As  | —                         | —         | 0.285 ± 0.014            | 93 ± 6    | 6.88 ± 0.30               | 91 ± 10   |
| <sup>78</sup> Se  | 0.129*                    | 90 ± 14   | 0.365 ± 0.029            | 95 ± 9    | —                         | —         |
| <sup>111</sup> Cd | —                         | —         | 0.0224 ± 0.0013          | 91 ± 5    | 0.290 ± 0.020             | 104 ± 4   |
| <sup>202</sup> Hg | —                         | —         | 0.00591 ± 0.00036        | 102 ± 15  | 0.38 ± 0.06               | 109 ± 8   |
| <sup>208</sup> Pb | 0.0185 ± 0.001            | 107 ± 10  | —                        | —         | 0.395 ± 0.050             | 96 ± 6    |

## 稳健性

随后通过近两周内对 1878 个不同样品的成功测量，证明了本研究中所开发方法的稳健性。每日分析总时长约为 8-10 小时，通常情况下可以完成约 220-270 个样品的不间断分析（表 2 和 6）。整个序列开始时，进行一次标准溶液测试足以获得整个运行期间的准确数据，并且所有序列均表明，内标响应以及所有适用的 QC 检查具有极高的稳定性。标准溶液测试之后，每隔 10 个未知样品重复一次 QC 标准品（标准品 4），以检查校准的有效性。上述 CRM 和 RM 也纳入各序列中，以证明其准确度。

图 2 显示了通常情况下得到的内标回收率的代表性示例。表 6 进一步证明无论什么样品，信号稳定性极高且无漂移。该表格汇总了分别于第 1 天至第 5 天进行单独分析，以及在第 6 天至第 9 天进行混合分析的所有样品基质组的平均内标回收率。不仅单个测量日的回收率极其稳定，在对所有不同基质类型的回收率进行比较时，回收率同样保持一致（表 6），这进一步证明，不同类型的食品和饮料样品基质可以灵活分析，也可以在单一方法中混合，对数据质量或测量可靠性无任何负面影响。

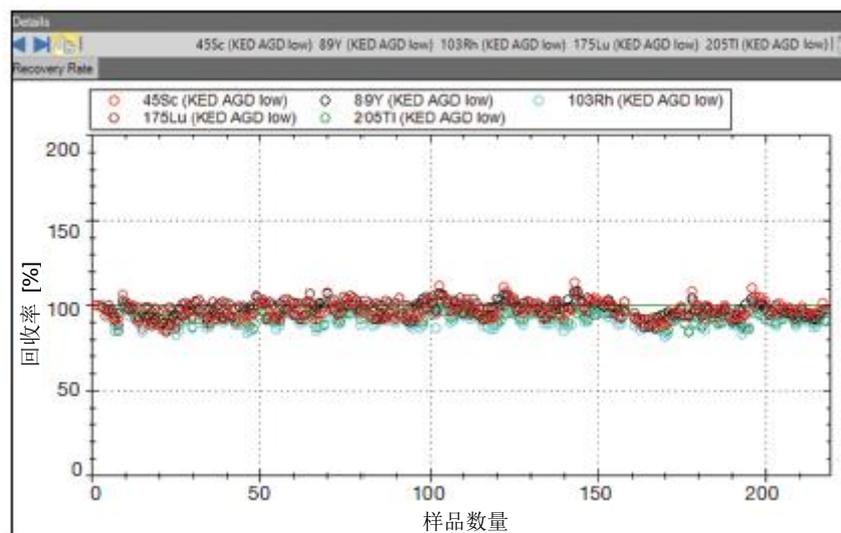


图 2.在同一分析序列中，对来自不同食品组的食品样品进行 9 小时以上的不间断测量，内标 Sc、Y、Rh、Lu 和 Tl 的稳定响应率为 85-110%

表 6.在每日运行时间为 8-10 小时的食物实验中，与序列的第一个空白样相比的内标回收率 (%), 以及在整个运行期间，每个内标的标准偏差。“n”为所分析的未知食品和饮料样品的数量。

| 天            | 分组  | n   | Sc      |      | Y       |      | Rh      |      | Lu      |      | Tl      |      |
|--------------|-----|-----|---------|------|---------|------|---------|------|---------|------|---------|------|
|              |     |     | 回收率 (%) | 标准偏差 |
| 1            | 1   | 216 | 85      | 8.1  | 90      | 7.9  | 90      | 7.3  | 96      | 8.0  | 108     | 8.9  |
| 2            | 2   | 249 | 101     | 4.5  | 99      | 4.1  | 96      | 3.5  | 95      | 3.4  | 102     | 3.6  |
| 3            | 3   | 216 | 87      | 3.5  | 95      | 4.3  | 90      | 3.4  | 96      | 2.9  | 101     | 5.0  |
| 4            | 4   | 250 | 88      | 8.9  | 89      | 8.9  | 88      | 9.0  | 90      | 9.3  | 90      | 9.1  |
| 5            | 5   | 214 | 96      | 8.7  | 98      | 8.6  | 96      | 8.9  | 98      | 7.9  | 102     | 9.6  |
| 6            | 1-4 | 253 | 107     | 9.8  | 106     | 9.6  | 100     | 8.5  | 104     | 7.5  | 106     | 9.2  |
| 7            | 1-4 | 216 | 96      | 8.4  | 96      | 8.0  | 91      | 7.9  | 99      | 7.8  | 92      | 7.2  |
| 8            | 1-4 | 244 | 97      | 5.2  | 96      | 4.1  | 94      | 5.0  | 99      | 3.6  | 95      | 3.8  |
| 9            | 1-5 | 270 | 94      | 4.7  | 100     | 4.2  | 93      | 4.9  | 100     | 2.8  | 97      | 3.6  |
| 1878 个样品的平均值 |     |     | 95      |      | 97      |      | 93      |      | 97      |      | 99      |      |

当查看截然不同的单次样品运行组成时，进一步证明了这一能力。代表性样品（上述各组中的一个样品）的常量元素浓度如图 3 所示。不同样品中有毒元素砷、镉、汞、铅的定量浓度如图 4 所示。值得注意的是，在鱼类或海鲜等海洋样品中，砷浓度升高的情况并不罕见，与其他样品相比，砷主要作为有机化合物的一部分，与无机形式的砷相比，其毒性要小得多。为了精确评估与鱼类样品中发现的砷含量有关的潜在风险，需要使用离子色谱联用系统 (IC-ICP-MS) 进行形态分析。

虽然微波辅助消解可使碳基基质成分发生降解，但样品之间的实际样品基质（主要考虑钠、钾、钙或磷等常量元素）存在显著差异。例如，在黑胡椒和奶粉等样品的消解液中，这些元素单独占总溶解固体 (TDS) 的 200 ppm，而在番茄样品消解液中，相同的元素仅占 TDS 的 30 ppm，就这一项就有可能导致信号响应发生变化，引起不同的信号抑制，并最终导致内标响应超出可接受范围，从而不得不对样品重新运行。而利用氦气稀释，仪器响应高度稳健可靠，可以对任何类型的食品样品进行不间断分析使检测实验室完全具备在约定的周转时间内将结果返回给客户的能力。

第 1-9 天共运行了 161 次单独 QC 检查。在每个检查日，QC 回收率均在 80–120% 范围内，各元素的平均标准偏差为  $\pm 3\%$ ，如图 5 中第 4 天的示例所示。

经过 9 天的比较，单体 QC 分析物的平均回收率在 90–112% 范围内，每个分析物的平均标准偏差为  $\pm 7\%$ 。在所有序列中规律间隔的 CRM 和 RM 样品也显示出非常好的回收率，为测量准确度的证明提供了进一步证据，如准确度部分（表 5）所述。

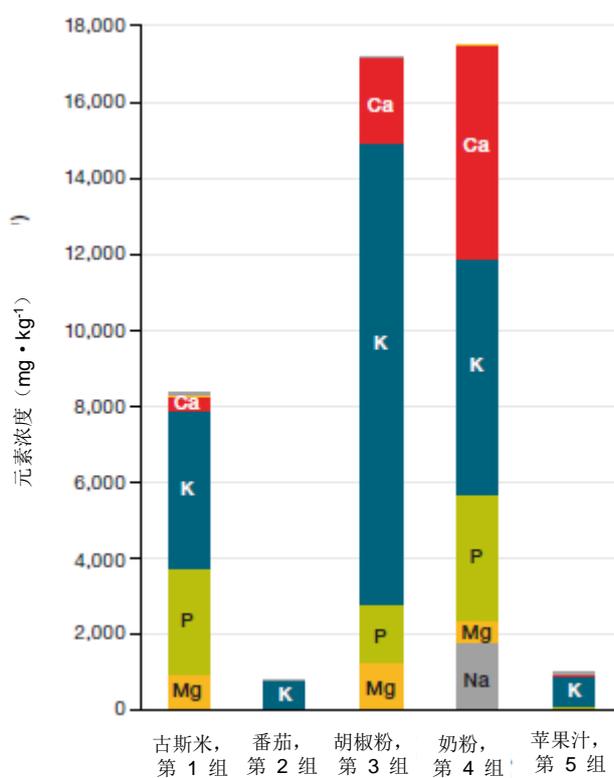


图 3. 第 1-5 组代表性样品的元素组成

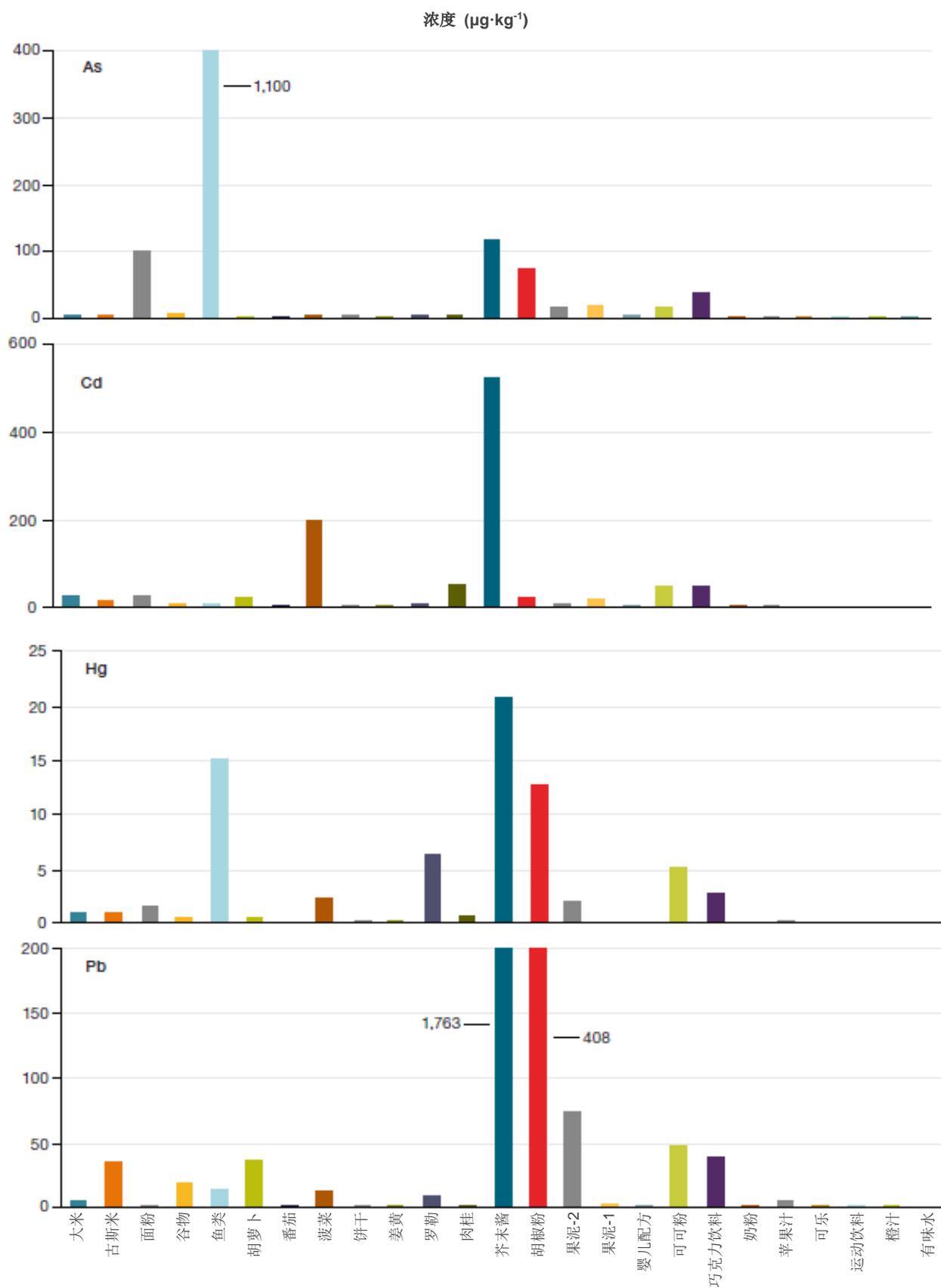


图 4.样品中有毒元素砷、镉、汞和铅的浓度

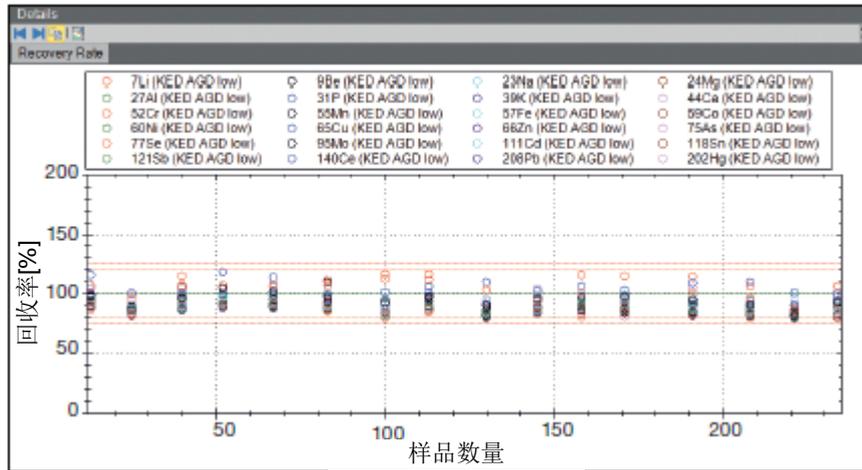


图 5.质控标准品的准确度（持续校准验证，CCV，n=16），各种不同食品样品（第 8 天，第 1-4 组）连续测量 >10 小时

## 结论

当前研究提出了一种具有高灵敏度和稳健性的分析方法，利用 iCAP RQplus ICP-MS 和氦气稀释 (AGD)，对不同食品和饮料样品进行多元素分析。定期监测食品和饮料中的典型营养元素和有毒元素，而无需担心基质效应。研究证明，由于仪器具有自动调谐功能且维护要求低，因此可以轻松分析数千个样品。本应用指南包括了将近两周内获取的数据，以下总结了本研究的最重要结果：

- 本研究提出了一种简单的基于 AGD 的 ICP-MS 方法，实现大量分析物的准确、精确、高效定量。在 25 种不同的食品和饮料样品中，共分析了 26 种不同的元素，这些元素包括高浓度的营养元素和极低含量的有毒金属。
- 选用干燥和不同含水量的食品样品，以覆盖广泛的食品类型，主要包括高碳水化合物食品、以蔬菜为原料的食品、香料、奶制品、高脂肪产品和婴儿食品。另一方面，饮料包括果汁、风味饮料和运动饮料。

- 为了克服基体效应，采用氦气稀释是最简便的方法。这一点在本研究中得到了充分的展示：在整个质量范围内以及连续几天的分析中内标稳定性极强，每天样品数 >200 个，每天测试时间 >8 小时，包括 QC 共分析了 1878 个未知样品。
- 实现了极高灵敏度和宽的线性动态范围，使用户能够轻松遵守全球法规，确保食品供应安全。
- 在不同的实验中，6 个不同的 CRM/RM 样品共运行了 153 次对该方法准确性进行验证，由此得出所有分析物的回收率介于 82%-115% 之间，证明了测试的准确性。
- 在本研究进行的整个过程中，只需很少的用户交互和有限的维护，表明 iCAP RQplus ICP-MS 是食品元素检测的理想工具。

## 参考文献

1. Commission Regulation (EC) No 1881/2006 of 19 December 2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs.
2. GB-2762-2017 National Food Safety Standard for Maximum Levels of Contaminants in Foods, China.
3. AOAC Official Method 2015.01 Heavy Metals in Food Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry First Action 2015.

欲了解更多信息，请访问 [thermofisher.com/ICP-MS](http://thermofisher.com/ICP-MS)

仅供研究使用。不可用于诊断程序。© 2022 赛默飞世尔科技公司保留所有权利。MicroMist 是 Glass Expansion Inc. 的商标。SPEX CertiPrep 是 SPEX CertiPrep Group LLC 的商标。Milestone ETHOS 是 Milestone SRL 的商标。所有其他商标均为 Thermo Fisher Scientific 及其子公司所有。此信息为展示赛默飞世尔科技产品功能的一个示例。并非旨在鼓励以任何可能侵犯他人知识产权的方式使用这些产品。规格、条款和价格可能有所变化。并非所有产品在所有国家均有销售。详情请咨询当地销售代表。AN001533-ZH 1222C