

特点描述

- ◆可长时间准确分析食盐中的元素。
- ◆可使用氦气消耗量少的 Mini 炬管进行分析，降低运行成本。
- ◆可通过预设方法直接分析，无需方法开发。

简介

食品法典委员会 (CODEX) 关于污染物和毒素通用标准中规定需要对各种食品中有害金属元素进行监控¹⁾。ICP-MS 可以以高灵敏度同时进行多元素分析，适合分析食品中的微量有害金属元素。

食品样品通常是高基质样品，在使用 ICP-MS 进行分析时，存在截取锥和炬管等容易堵塞、非光谱干扰以及长期稳定性等方面的担忧。

在本应用中，使用 ICPMS-2050 (图 1) 分析了在食品样品中基质浓度较高的食盐，分析中使用了氦气消耗量较少的 Mini 炬管。另外，参考美国食品药品监督管理局 FDA 的元素分析手册 EAM4.7，进行了加标回收试验和长时间稳定性评估²⁾。

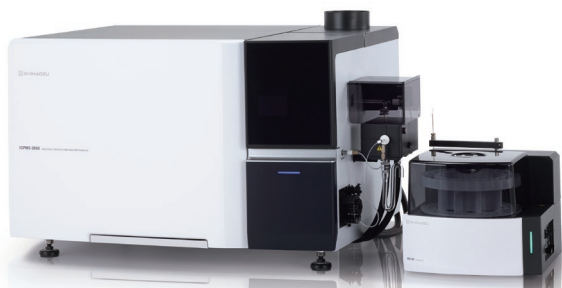


图 1 ICPMS-2050 及 AS-20

样品制备

- 为了评估 ICPMS-2050 对基质的耐受性，我们使用了食品样品中基质浓度较高的食盐作为样品。
- 未加标样品
称取食盐约 0.2 g，添加硝酸 2.5 mL、盐酸 0.25 mL，用纯水定容至 50 mL，制备未加标样品。未加标样品中的食盐浓度约为 0.4%、酸浓度分别为硝酸 5v/v%、盐酸 0.5v/v%。
- 加标样品
称取食盐约 0.2 g，加入硝酸 2.5 mL、盐酸 0.25 mL、市售的 Al, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Sn, Hg, Tl, Pb 的单一元素标准溶液，采用纯水定容至 50 mL，制备加标样品。
- 处理空白样品
采用纯水，硝酸 2.5 mL、盐酸 0.25 mL 定容至 50 mL，制备空白样品。

标准溶液

- 标准曲线样品
混合市售的 Al, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Sn, Hg, Tl, Pb 单一元素标准溶液，加入硝酸和盐酸，制备标准曲线样品。各标准曲线样品中所含的测定元素的浓度如表 1 所示。
- 内标液
混合市售的 Sc, Ge, Rh, Ir, Bi 的单一元素标准溶液，加入硝酸和盐酸，使之分别达到 5v/v%、0.5v/v%，进行制备内标溶液。内标溶液中的 Sc, Ge, Rh, Ir, Bi 浓度为 2 mg/L。
- 初始校准确认样品 (ICV) 和连续校准确认样品 (CCV)
制备成与 STD3 相同的浓度。
- 连续校准确认用空白样品 (CCB)
制备成与 STD1 相同的浓度。

表 1 标准曲线样品溶液

元素	标准曲线样品 (μg/L)			
	STD1	STD2	STD3	STD4
Cr, Ni, As, Se, Mo, Cd, Sn, Tl, Pb	0	1	5	10
Hg	0	0.1	0.5	1
Al, Mn, Cu, Zn,	0	10	50	100
硝酸	5v/v%			
盐酸	0.5v/v%			

仪器配置及分析条件

ICP-MS 的仪器配置如表 2 所示。为了降低运行成本，分析时使用了比普通炬管氦气消耗量更少的 Mini 炬管。另外，为节省样品制备的时间，使用自动内标组件在线添加内标元素。

此外，分析条件如表 3 所示。本次使用的分析条件可通过 LabSolutions™ ICPMS 的预设方法，无需方法开发。

表 2 ICP-MS 仪器配置

仪器	:	ICPMS-2050
雾化器	:	雾化器 DC04
腔室	:	旋流腔室
炬管	:	Mini 炬管
采样锥	:	镍锥
截取锥	:	镍锥
自动进样器	:	AS-20
内标元素加标方法	:	自动内标组件 (样品: 内标液 = 约 9:1)

表 3 分析条件

高频功率	:	1.20 kW
等离子体气体流量	:	9.0 L/min
辅助气体流量	:	1.10 L/min
载气流量	:	0.35 L/min
稀释气体流量	:	0.55 L/min
反应池气体	:	He / H ₂

■ 定量分析

使用表 1 的标准曲线样品绘制标准曲线, 对未加标样品、加标样品、空白样品、ICV、CCV、CCB 进行定量分析。

■ 检出限

检出限 (DL) 如表 4 所示。DL 根据空白样品 (STD1) 的标准偏差 (σ) 计算。与食品法典委员会通用标准的标准值、以及管理要求更高的食用盐安全卫生指南的安全卫生标准³⁾ 相比, 食盐中的检出限低了一个数量级。

表 4 检出限

元素	反应池气体	内标元素	IDL (μg/L)	食盐中 DL (mg/kg)	CODEX 标准值 (mg/kg)	安全卫生标准值 (mg/kg)
²⁷ Al	H ₂	⁴⁵ Sc	0.09	0.02	-	-
⁵² Cr	He	⁷⁴ Ge	0.1	0.03	-	-
⁵⁵ Mn	He	⁷⁴ Ge	0.07	0.02	-	-
⁶⁰ Ni	He	⁷⁴ Ge	0.09	0.02	-	-
⁶⁵ Cu	He	⁷⁴ Ge	0.09	0.02	-	1
⁶⁶ Zn	He	⁷⁴ Ge	0.2	0.04	-	-
⁷⁵ As	He	⁷⁴ Ge	0.08	0.02	0.5	0.2
⁷⁸ Se	H ₂	⁷⁴ Ge	0.04	0.009	-	-
⁹⁵ Mo	He	¹⁰³ Rh	0.02	0.005	-	-
¹¹¹ Cd	He	¹⁰³ Rh	0.03	0.007	0.5	0.2
¹¹⁸ Sn	He	¹⁰³ Rh	0.07	0.02	-	-
²⁰² Hg	He	¹⁹³ Ir	0.009	0.002	0.1	0.05
²⁰⁵ Tl	He	²⁰⁹ Bi	0.009	0.002	-	-
sumPb	He	²⁰⁹ Bi	0.008	0.002	2	1

IDL: 设备检测下限 ($3\sigma \times$ 标准曲线斜率)
 作为 sumPb: ²⁰⁶Pb、²⁰⁷Pb、²⁰⁸Pb 的和进行测定

■ 加标回收试验

为评估基质对分析值的影响, 进行了加标回收试验, 结果如表 5 所示。全部元素获得了 95 ~ 106% 之间的良好回收率, 表明基质对分析值的影响得到了充分抑制, 符合 EAM4.7 标准要求的回收率 80 ~ 120% 之间。

表 5 加标回收试验

元素	未加标样品 (μg/L)	添加浓度 (μg/L)	加标样品 (μg/L)	加标回收率 (%)
²⁷ Al	N.D.	10	10.5	105
⁵² Cr	N.D.	1	0.99	99
⁵⁵ Mn	5.47	10	15.5	100
⁶⁰ Ni	N.D.	1	1.05	105
⁶⁵ Cu	N.D.	10	9.68	97
⁶⁶ Zn	N.D.	10	9.5	95
⁷⁵ As	N.D.	1	1.05	105
⁷⁸ Se	0.12	1	1.09	97
⁹⁵ Mo	0.05	1	1.10	105
¹¹¹ Cd	N.D.	1	0.96	96
¹¹⁸ Sn	N.D.	1	0.98	98
²⁰² Hg	N.D.	0.1	0.106	106
²⁰⁵ Tl	N.D.	1	1.01	101
sumPb	0.741	1	1.77	103

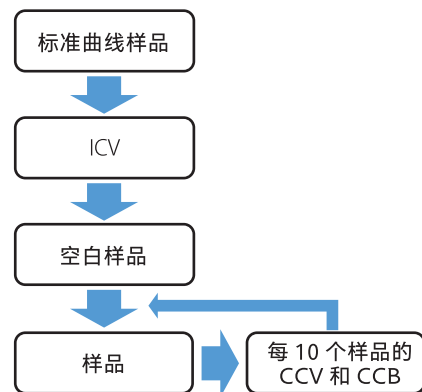
加标回收率 (%) = (加标样品 - 未加标样品) / 添加浓度 × 100
 N.D.: 低于 IDL

■ 时间稳定性的评估

进行约 10 小时的分析, 以评估长时间稳定性。测定标准曲线样品后, 按 ICV、空白样品、样品的顺序进行了测定。另外, 为确认分析期间的标准曲线有效性, 每测定 10 个样品后测定了 CCV 和 CCB, 测定顺序如图 2 所示。

ICV 和 CCV 的回收率如图 3 所示。在所有 ICV 和 CCV 的测定中, 均获得了 EAM4.7 所要求的 90~110% (红色虚线) 以内的回收率。另外, 全部元素的 CCB 定量值均为分析解决方案量化水平 (ASQL: $30\sigma \times$ 标准曲线斜率⁴⁾) 以下。

分析期间的内标元素强度波动如图 4 所示。将 STD1 的各内标元素强度作为 100%。在约 10 小时的分析中, 内标元素的强度波动在 EAM4.7 标准要求的 60 ~ 120% (红色虚线) 之间。



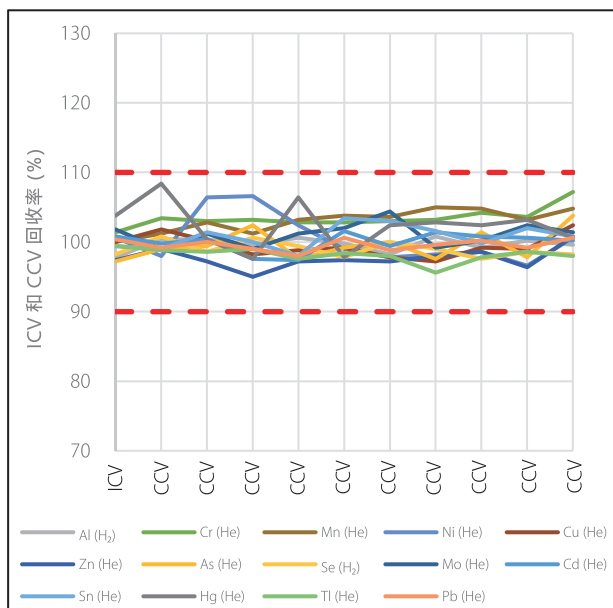


图3 ICV 和 CCV 回收率 (%)

< 参考文献 >

- 1) 食品和饲料中污染物和毒素通用标准 (CODEXSTAN193-1995)
- 2) U.S. Food and Drug Administration Elemental Analysis Manual 4.7 Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometric Determination of Arsenic, Cadmium, Chromium, Lead, Mercury, and Other Elements in Food Using Microwave Assisted Digestion, Version 1.2 (February 2020)
- 3) 日本塩工業会食用塩の安全衛生ガイドライン
- 4) U.S. Food and Drug Administration Elemental Analysis Manual 3.2 Terminology, Version 3.0 (December 2021)

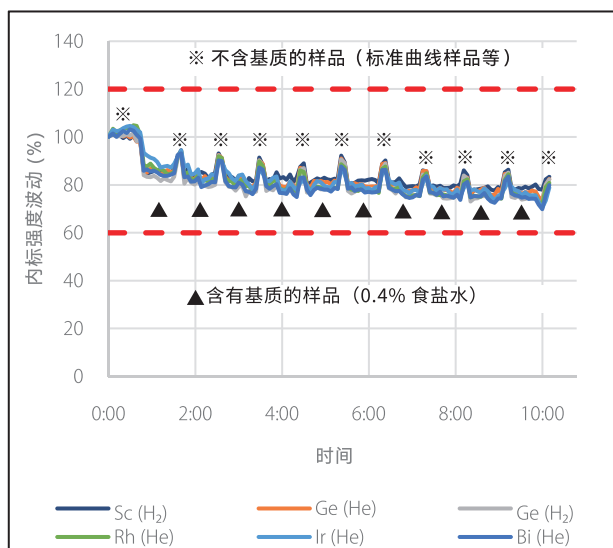


图4 约10小时分析中的内标元素强度波动

■ 结论

本应用介绍了使用 ICPMS-2050、Mini 炬管分析食盐中元素的情况。可以满足分析食盐中元素的检测下限。在加标回收试验中，即使是高基质样品也能得到良好的结果，证实了分析的准确性。在约 10 小时的分析中，证实了良好的稳定性。

ICPMS-2050 可以实现高灵敏度、准确地分析和高稳定性。另外，使用 Mini 炬管可以减少氙气的消耗量，降低运行成本。可以通过预设方法直接分析，无需复杂繁琐的方法开发。

岛津应用云



LabSolutions 是岛津制作所或其附属公司在日本和 / 或其他国家 / 地区的商标。



岛津企业管理（中国）有限公司
岛津（香港）有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话： 800-810-0439
400-650-0439

免责声明：

* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售；
* 本资料中的所有信息仅供参考，不予任何保证。
如有变动，恕不另行通知。

第一版发行日：2023 年 07 月