

直接分析方法验证：采用 Agilent 7700x ICP-MS 的集成样品引入系统-不连续进样 (ISIS-DS) 测定茶叶浸泡液中的 13 种痕量元素

应用简报

作者

Raquel F. Milani, Leandro I. Peron,
Elisabete S. Saron, Marcelo A. Morgano
Instituto de Tecnologia de Alimentos,
Campinas
SP, Brasil

Fabio F. Silva
Agilent Technologies, Brasil,
São Paulo, SP, Brasil

Solange Cadore
Universidade Estadual de Campinas,
Campinas, SP, Brasil

摘要

集成样品引入系统-不连续进样 (ISIS-DS) 配件可提高 Agilent 7700x ICP-MS 生产率，它可以直接引入复杂样品而不会损害接口。本文介绍一种将 ISIS-DS 系统与 7700x ICP-MS 结合用于直接分析茶叶浸泡液中 13 种元素的方法，该方法在以下三种不同的池模式下操作：无气体、氦气和高能氦气 (HEHe)。本方法实验效率高、稳定性好、检测限低。

前言

茶叶因其抗氧化活性以及含有的一些微量营养素，比如矿物质、黄酮类以及儿茶酚，使其消费日趋增长，因此对经过浸泡的茶叶、花或根部的制备液的分析具有重要科学价值 [1]。已有研究表明，草本植物中存在潜在的有毒和累积性物质，比如无机污染物 [2]。这些污染物源自草本茶生产过程中的各个环节，也包括土壤、水、肥料以及工业排放的大气 [3]。根据其浓度的不同，潜在的有毒元素对人体健康损害程度也有所不同，轻则肝脏和肾脏机能障碍，重则致癌。不过，茶叶中的污染物并不是都能被浸泡出来。大多数残留有毒物的浓度很低，因此降低了饮茶所带来的风险。

评价茶叶浸泡液中痕量多元素浓度最常用的方法之一就是將样品消解后用 ICP-MS 检测。这种方法需要微波消解系统和试剂，比如浓酸和氧化剂。整个过程中，样品的稀释因子可能达到 10-100 倍。

这种方法需要较长的运行时间和过量的试剂，因此往往导致方法的检测限较差。反之，直接分析法也会使性能大打折扣，比如精度和长期稳定性下降、残留物积聚以及维护成本增加等。

安捷伦 7700x 系列 ICP-MS 的集成样品引入系统 (ISIS) 配件采用不连续进样 (DS) 模式进行直接分析。其优点在于样品消耗量准确，避免了在 ICP-MS 样品引入系统中引入不必要的样品。而且，DS 模式能够保持仪器性能，当配合使用独特的 ORS³ 和 He 碰撞气时将能提供高速分析。

采用惰性碰撞气 (He) 进行有效操作的碰撞池与不连续进样之间的协同作用有利于获得很好的检测限、精度和生产率。本文建立并验证了一个易操作、无多元素干扰的测定茶叶浸泡液中 13 种元素的方法，证实了将氦碰撞模式和不连续进样结合的优点。

实验部分

Agilent 7700x ICP-MS 系统 (G3281A), 配备具有标准样品引入系统的 Agilent I-AS 自动进样器 (G3160B), 包括 MicroMist 玻璃同心雾化器、石英双通道雾室、带稀释孔的连接管、2.5 mm 内径的石英炬管和标准镍锥。使用 ISIS 配件 (G4911B) 和一个蠕动泵以及一个 6 孔开关阀实现不连续进样 (DS)。不连续进样与 ICP-MS 结合后, 系统只输送所需要的样品量, 这不仅使运行时间以及样品负载量降至最低, 而且也提高了生产率并进一步改善了长期基体耐受性。ISIS-DS 可使用预配置 ISIS 管工具包 (部件号 G4911-68202), 从而简化安装和使用过程。

图 1 为 ISIS-DS 系统工作原理图。内标和载体溶液是连续流, 而在加载位置使用一个六通阀的定量环填充样品, 然后将阀切换到注入位置, 将载体溶液通过样品定量环推送到雾化器。

有关 ISIS-DS 操作的详细信息, 请参见之前的文献 [4,5]。

使用 ICP-MS MassHunter 软件按照食品和临床应用预先设置的方法进行 7700x 的调谐。本方法使用了无气体、氦气和 HEHe 模式, 调谐条件列于表 1。

校准时, 将 13 种元素分为两组: 一组是低含量范围 (0、0.1、0.5、1、5、10 和 100 $\mu\text{g/L}$), 包括 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb 和 Se。另一组是较高含量范围 (0、10、100、250、500、1,000 和 2,000 $\mu\text{g/L}$), 包括 Al、Ba、Fe、Mn 和 Zn。两组分析曲线的介质都是 0.2% (v/v) 的 HNO_3 。该方法不需要基体匹配或再校正。内标混合溶液含有 Sc、Ge 和 Y, 各浓度均为 250 $\mu\text{g/L}$, 在线加入。

初始校准后, 连续测定分析空白溶液 10 次, 用其标准偏差 (σ) 计算检测限 ($\text{DL} = 3 \times \sigma$) 和定量限 ($\text{QL} = 10 \times \sigma$)。使用变异系数计算重复性 ($n = 16$), 由于缺少该类基体的认证参考物质, 因此采用分析物加标的回收率评价方法的准确度。为了获得精度和准确度, 往样品浸泡液中加入不同浓度的分析物: As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb 和 Se (浓度为 10 和 50 $\mu\text{g/L}$); Al、Ba、Fe、Mn 和 Zn (浓度为 250 和 500 $\mu\text{g/L}$)。

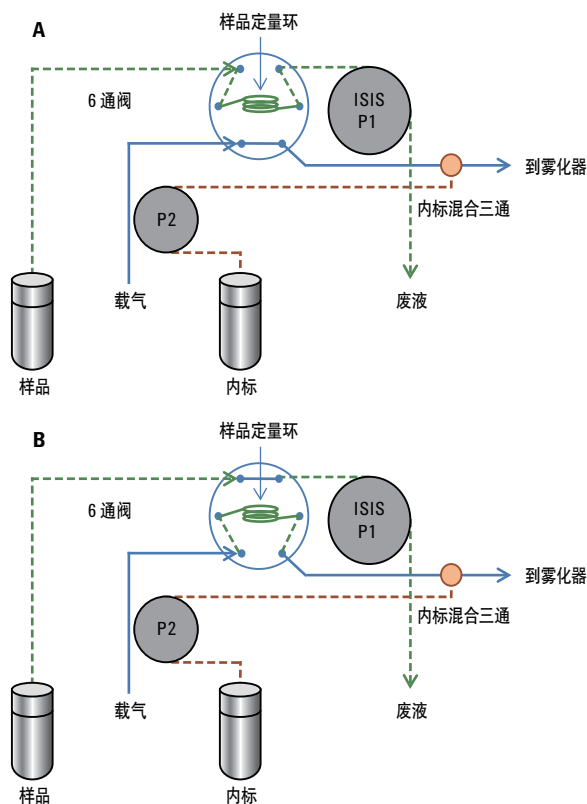


图 1. ISIS 在 DS 模式下操作: 阀在加载位置 (A) 和阀在注入位置 (B)

表 1. Agilent 7700x ICP-MS 和 ISIS-DS 操作条件

Agilent 7700x 参数	
RF 功率	1550 W
载气流速	1.1L/min
元素/内标数量	13/3
重复次数/峰模式/扫描	3/3/100
读数时间	60 秒
池调谐模式	无气体/He/HEHe
不同模式之间转换时间 (无气体/He/HEHe)	5 秒
HEHe 模式的 He 气流速	10 mL/min
HEHe 模式的动能歧视	7 V
He 模式的 He 气流速	5 mL/min
He 模式的动能歧视	5 V
Agilent ISIS-DS 参数	
定量环体积和尺寸	150/30 ($\mu\text{L/cm}$)
吸取时间	20 秒
采集延迟	20 秒
冲洗时间	采集时预取样清洗

使用四种不同种类的茶叶（见表 2）验证了方法性能。本研究试验了三种来自本地市场不同商标的茶（2013 Campinas, SP - Brazil），每个牌子的茶叶，制备三个浸泡液。浸泡液的制备如下：1.5 g 样品（相当于一个商品茶叶袋）在 200mL 去离子水 (18.2 MΩ.cm) 中煮沸 3 分钟。冷却后将浸泡液酸化 (HNO₃ 0.2% v/v)，然后通过一个 250 μm 高分子膜过滤并转移到自动进样器样品瓶中。

表 2. 方法应用中的茶叶样品

蜜蜂花	香蜂花叶
茴香	茴芹果
花果	苹果果实 - <i>Pyrus malus</i> L. 木槿花 - 玫瑰茄 野玫瑰和果 - 狗牙蔷薇 橙皮 - 酸橙果皮提取物 柠檬果皮 - 香檬 甜叶菊 - <i>Stevia rebaudiana</i> , Bert
红茶	野茶树的茎和叶

结果与讨论

这种应用的常规方法要求高通量、低检测限和低变异系数。以下将讨论所有这些性能数据。

生产率和稳定性

在一个分析流程中，样品前处理是最耗时的步骤之一。直接样品引入法取代常规的消解法，分析时间大大缩短。Agilent 7700x ICP-MS 的部分标准配置，比如 MicroMist 雾化器、Peltier 冷却双通道雾室、高基体引入 (HMI) 系统、宽直径（内径 2.5 mm）炬管注入管以及固态 RF (27 MHz) 发生器，为本研究所使用的那些极具挑战性基质的分析提供稳定性能起到了重要的保障作用。这些配置创造了一个非常稳定的等离子体，其 CeO⁺/Ce⁺ 比值低于 1.5%。即使具备了这样稳定的等离子体性能，但对于长时间的茶叶样品直接引入，可能也会引起采样锥的堵塞以及内标的不稳定问题。这将需要维护，并且还要停工进行清洗或更换样品引入部件。采用 ISIS-DS，将引入到 ICP-MS 的样品量减少 3-4 倍，从而解决这些问题，增强系统的稳定性。从图 2 显示的 2 小时期间内标的波动曲线可以估算系统的稳定性。

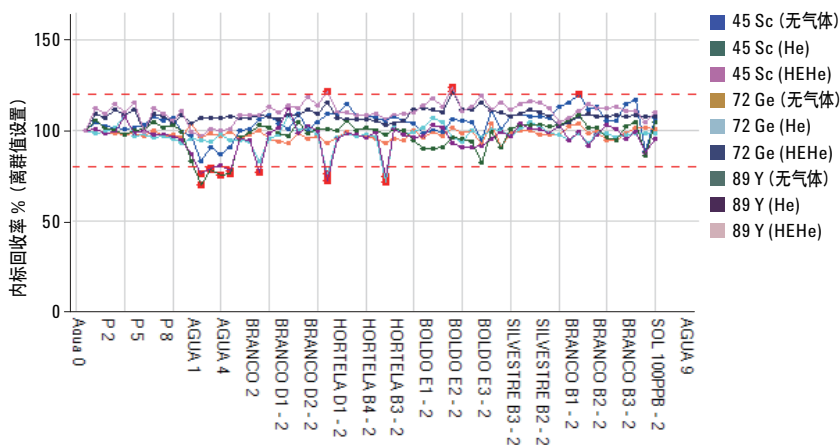


图 2. 用所有样品校准空白归一化的内标回收率

就每个样品的总分析时间（样品吸取、稳定、读数和清洗时间）进行比较，DS-ICP-MS 比常规 ICP-MS（197 秒到 136 秒）减少了 30% 的运行时间。这只有通过 ISIS 在 DS 模式下才能达到。当然，ORS³ 的作用也很重要，因为它仅使用不同的氦模式（普通 He 模式和 HEHe 模式）就可以解决几乎所有多原子干扰，并且其容量很小，可在大约 5 秒内实现无气体、He 和 HEHe 模式之间的转换。分析人员在同一个方法中可以选择多种模式，分析时间不会明显增加。

就食品质量控制而言，有些元素可能是有毒污染物，比如 Al、As、Ba、Cd、Hg、Ni 和 Pb；有些元素则是营养元素，比如 Fe、Mn 和 Zn；或乃至二者兼备者，比如 Cu、Cr 和 Se。通常，样品中污染物的含量很低，而营养元素可能含量较高。这是食品分析要面对的一种挑战，因为很难用单一的仪器在单一的方法中兼顾不同的浓度范围。Agilent 7700x ICP-MS 的双阶检测器对于所有这些不同浓度范围都能够获得线性大于 0.9999 的校准曲线。

检测限、精度和回收率

茶叶样品的直接分析使样品处理最小化，降低了化学处理所带来的污染和毒害风险。而且，该方法不需要稀释，因此改善了检测限。池模式之间的快速转换使用户能够在三种不同的调谐模式之间选择最适宜的一种模式进行分析。比如，⁵²Cr⁺，它会受 ¹²C⁴⁰Ar⁺ 的严重干扰，但是在本应用中，利用 He 模式就可轻松对 Cr 进行定量；而茶叶浸泡液分析中，²⁰²Hg⁺ 没有多原子干扰，可以在无气体模式直接测定。这种特性降低了检测限。降低检测限的另一个挑战是来自非控制环境中潜在的污染物。受此影响的元素，比如 Al、Cu、Mn 和 Zn。表 3 给出的是检测限、定量限和其它性能指标，以及所研究分析物的最佳分析条件。

使用本方法提出的条件，精度可以保持在 20% 以内，回收率介于 80%-121% 之间。

表 3. 分析条件和性能测试

同位素	反应池	内标	极限值 (µg/L)		精度 (%)	回收率 (%)	
			检测限 (3σ)	定量限 (10σ)		水平 1	水平 2
²⁷ Al	He	⁷² Ge	6	20	13	103 ± 5	99 ± 3
⁵² Cr	He	-	0.09	0.29	17	85 ± 1	91 ± 1
⁵⁵ Mn	He	⁷² Ge	0.11	0.38	11	87 ± 4	89 ± 6
⁵⁶ Fe	HEHe	⁷² Ge	0.66	2.2	8	85 ± 4	92 ± 3
⁶⁰ Ni	He	-	0.63	2.1	10	82 ± 1	89 ± 1
⁶³ Cu	-	⁷² Ge	0.51	1.7	2	95 ± 5	92 ± 1
⁶⁶ Zn	He	⁷² Ge	10	35	15	95 ± 6	95 ± 3
⁷⁵ As	HEHe	⁸⁹ Y	0.14	0.46	4	96 ± 2	104 ± 2
⁸⁰ Se	HEHe	-	0.15	0.50	3	106 ± 2	110.5 ± 0.4
¹¹¹ Cd	-	⁷² Ge	0.016	0.053	4	99 ± 1	100 ± 1
¹³⁸ Ba	He	⁷² Ge	0.60	2.0	12	110 ± 8	111 ± 3
²⁰² Hg	-	⁴⁵ Sc	0.10	0.34	9	111 ± 4	121.0 ± 0.4
²⁰⁶ Pb	HEHe	⁷² Ge	0.12	0.39	6	112 ± 3	113 ± 2

样品分析

优化分析条件并评价方法性能之后，对选定的四种不同茶叶的三个样品进行了分析，每个样品一式三份，用于验证该方法对实际样品分析的可行性。表 4 是分析结果。

数据表明了本方法的可行性，使用不连续进样系统 ISIS-DS（没有样品稀释）对几个浓度非常低的元素进行定量，包括那些对人体健康存在危险的元素（比如 As、Cd、Cr、Hg 和 Pb）。

结果表明，不同茶叶浸泡液之间元素浓度范围变化很大。红茶的浸泡液中，Al、As、Cr、Mn、Ni 和 Pb 的浓度最高。不过，所测定的样品元素浓度值均没有超出 Resolution 12/11 国家限定的最高值：600 µg As/L、600 µg Pb/L、400 µg Cd/L [7]。

表 4. 已分析的茶叶浸泡液的平均结果和浓度范围

元素	平均结果和范围 (n = 3, µg/L)			
	蜜蜂花	茴香	花果	红茶
Al	ND < 20	32 (31–34)	28 (24–32)	954 (882–1033)
As	ND < 0.46	ND < 0.46	0.18 (ND < 0.46–0.53)	0.76 (ND < 0.46–1.8)
Ba	16 (8.2–21)	7.7 (7.0–8.1)	103 (89–111)	15 (13 - 20)
Cd	0.093 (ND < 0.053–0.21)	ND < 0.053	0.021 (ND < 0.053–0.063)	ND < 0.053
Cr	ND < 0.29	ND < 0.29	0.33 (ND < 0.29–0.53)	0.66 (0.58–0.74)
Cu	7.7 (5.2–9.2)	21 (19–22)	9.8 (6.1–13)	6.3 (4.5–9.7)
Fe	18 (11–24)	53 (27–70)	91 (70–102)	65 (47–81)
Hg	ND < 0.34	ND < 0.34	ND < 0.34	ND < 0.34
Mn	509 (157–896)	56 (47–62)	405 (357–434)	1020 (951–1131)
Ni	ND < 2.1	ND < 2.1	3.2 (2.1–4.5)	19 (16–22)
Pb	0.43 (ND < 0.39–0.86)	ND < 0.39	0.22 (ND < 0.39–0.65)	0.78 (ND < 0.39–1.3)
Se	ND < 0.50	ND < 0.50	ND < 0.50	ND < 0.50
Zn	21 (ND < 35–62)	42 (37–46)	ND < 35	30 (ND < 35 - 45)

*ND = 未检出

结论

本应用简报介绍了一种采用 ISIS-DS 直接分析茶叶浸泡液中 13 种潜在毒性元素和营养元素总浓度的分析方法的建立和验证。该方法的显著优点是减少了循环时间和样品处理。所有 13 种元素的痕量值都低于已发布的法规限量 [7]。本方法具有很好的精度和准确度，可以用于检测茶叶浸泡液，也可以用于其它饮料样品比如咖啡和果汁。

References

1. R. Bunkova, I. Marova, M. Nemeč "Antimutagenic properties of green tea" *Plant Foods for Human Nutrition* 60: 25-29, 2005
2. T. Karak, R.M. Bhagat "Trace elements in tea leaves, made tea and tea infusion: A review" *Food Research International* 43: 2234-2252, 2010
3. W.Y. Han, M.A.L.F. Shi Yz, J.Y. Ruan "Arsenic, cadmium, chromium, cobalt, and copper in different types of Chinese tea" *Bulletins of Environmental Contamination and Toxicology* 75: 272-277, 2005
4. S. Wilbur 和 C. Jones "Maximizing Productivity in High Matrix Samples using the Agilent 7700x ICP-MS with ISIS Discrete Sampling: EPA 6020A Compliant Analysis in Less Than 2 Minutes per Sample" (采用配有集成样品引入系统-不连续进样的 Agilent 7700x ICP-MS 最大程度增加高基体样品的分析效率: 按照美国 EPA 方法 6020A 可在 2 分钟内完成单个样品的分析), 安捷伦科技出版物5990-5437EN
5. S. Wilbur, T. Kuwabara, and T. Sakai, "HighSpeed Environmental Analysis Using the Agilent 7500cx with Integrated Sample Introduction System – Discrete Sampling (ISIS–DS)" Agilent Technologies publication 5990-3678EN
6. FAO/WHO Summary Evaluation Performed by the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). Maastricht, The Netherlands, 2012
7. Limites Máximos de Contaminantes Inorgânicos em Alimentos, Regulamento Técnico MERCOSUL, Resolução 012/2011. Assunção, Paraguai, 2011

更多信息

这些数据代表典型结果。有关我们的产品和服务的详细信息，请访问我们的网站：www.agilent.com/chem/cn

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和规格如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2013
2013年10月14日，中国印制
5991-3252CHCN



Agilent Technologies