

## 使用配备切换阀的 ICP-OES 对食品中的多种元素进行常规测量

该方法经济有效，可满足中国标准方法测量 16 种元素的要求



### 作者

Peter Riles  
安捷伦科技公司  
澳大利亚墨尔本

### 前言

食品的元素污染有许多种来源，包括但不限于灌溉、土壤中的元素、空气中的元素以及空气污染物沉淀入水和/或土壤等等。因此需要对痕量元素进行准确的低浓度分析，这对于定期食用的食品尤为重要。

中国的 GB5009.268-2016《食品中多元素的测定》规定了硝酸消解后使用 ICP-OES 测量 16 种元素的方法。砷、汞和镉等其他元素的测定方法对准确度有一定要求，需要通过 ICP-MS 进行痕量分析。在本研究中，使用配备高级阀系统 (AVS 6) 6 通切换阀的 Agilent 5110 同步垂直双向观测 (SVDV) ICP-OES 测定米粉标准参比物质 (SRM) 中的铝、硼、钡、钙、铜、铁、钾、镁、锰、钠、镍、磷、锶、钛、钒和锌元素含量。目的是开发一种高通量且经济有效的方法，同时满足法规方法对准确度的要求。

## 实验部分

### 仪器

使用配备 AVS 6 六通切换阀的 Agilent 5110 SVDV ICP-OES 对 GB5009.268-2016 方法进行分析和验证。5110 使用即插即用式炬管，可自动对齐炬管并连接所有气体。此炬管安装简便，消除了设置仪器时不同操作人员引起的人为误差，可实现快速启动。质量流量控制器用于三条氦气管线，在相当长的时间里具有出色的等离子体稳定性，并且可以带来可重现的结果。

作为法规方法，GB5009.268-2016 规定了验证数据质量所需的性能和质量控制 (QC) 测试。使用 5110 ICP-OES 可实现 GB5009.268-2016 对 16 种指定元素的检测限要求。该仪器的 SVDV 配置通过轴向分析较低丰度元素，同时使用垂直观测测量较高丰度元素，因此具有更高的灵敏度。SVDV 还具有宽广的线性动态范围，同时保持出色的检测限。

5110 SVDV ICP-OES 使用智能光谱组合 (DSC) 将径向发射与轴向发射的光组合，从而实现真正的同步测量。5100 SVDV ICP-OES 的独特功能缩短了样品间的分析时间，同时还减少了分析时氦气和其他试剂的使用量 [2]。

Agilent AVS 6 用于进一步提升此应用的速度和性能。此切换阀采用高速正排量泵 (PDP) 来缩短提升和清洗时间。此系统使用精准气泡注入控制技术进样至样品流中，可最大限度延长读取时间，并优化分析精度。与其他阀系统上的典型真空泵相比，PDP 可靠性更高，所需的维护更少。AVS 6 完全集成于 ICP-OES 硬件中，并可通过 ICP Expert 软件进行控制，因此易于设置和操作。阀系统自动将样品输送至雾化器。

硼是 GB5009.268-2016 要求测定的分析物。由于 B 通常存在于由硼硅酸盐玻璃制成的 ICP 玻璃器皿中，因此使用惰性雾化室和雾化器。标准安捷伦 SVDV 炬管中使用 1.8 mm 石英中心管。雾化室是由 PTFE 制成的双通道旋流雾化室，MiraMist 雾化器由 PEEK 制成。通常情况下，在样品前处理中需要 HF 时使用惰性材料。惰性材料也可用于最大限度减少硼记忆效应和来自实验室或 ICP 玻璃器皿的污染。

仪器操作参数如表 1、2、3 所示。

表 1. 仪器参数

参数	设置
读取时间 (s)	10
重复次数	3
样品提升延迟 (s)	0
稳定时间 (s)	15
冲洗时间 (s)	0
泵速 (rpm)	12
提升和冲洗期间快泵 (rpm)	12
RF 功率 (kW)	1.20
辅助气流速 (L/min)	1.0
等离子体流速 (L/min)	12.0
雾化器流速 (L/min)	0.70
观测高度 (mm)	8

表 2. AVS 6 切换阀参数

参数	设置
定量环吸入延迟时间 (s)	4.0
进样泵泵速 (灌注, rpm)	35
进样泵泵速 (进样, rpm)	10
样品定量环体积 (mL)	0.5
样品停留时间 (s)	2.5
气泡注射时间 (s)	1.0

表 3. 进样和背景校正

参数	设置
雾化器	MiraMist
雾化室	惰性双通道旋流雾化室
炬管	标准石英, 1.8 mm 中心管
样品泵管	黑色-黑色
废液泵管	蓝色-蓝色
添加氦气/氧气	否
氦气/氧气 (%)	NA
背景校正	拟合/FACT

将拟合背景校正 (FBC) 和快速自动曲线拟合 (FACT) 建模技术结合起来进行背景校正。拟合背景校正示例如图 1 所示。FBC 无需为每种元素设定离峰背景校正点，简化了方法开发 [3]。

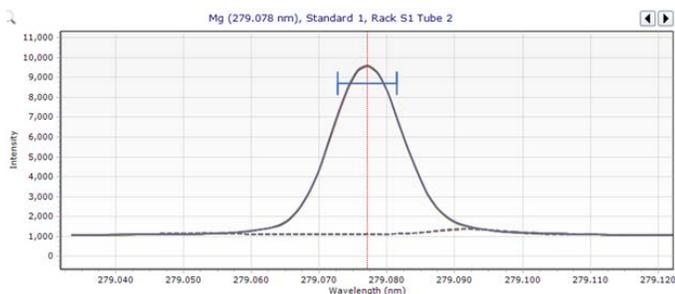


图 1. 镁 279.078 nm 的拟合背景校正

FACT 建模用于校正高度复杂的背景结构，其中的背景干扰可能会产生显著影响。与其他校正技术相比，FACT 对某些元素的检测限更低 [4]。FACT 校正示例如图 2 所示。ICP Expert 软件用于设定需要应用于分析中所有样品的背景校正。

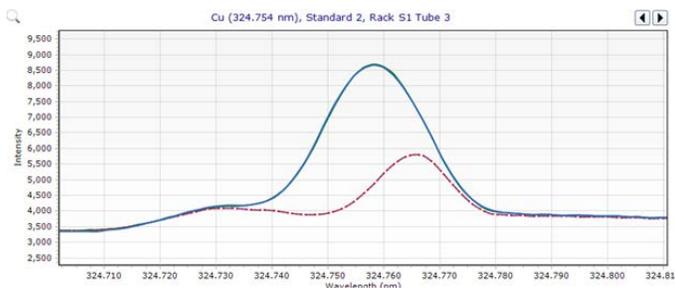


图 2. 用于铜 324.754 nm 背景校正的 FACT 模型

方法 GB5009.268-2016 建议根据分析证据为每种元素选择使用哪些波长。本研究中使用下列波长。

表 4. 元素、波长和背景校正技术

元素	波长 (nm)	背景校正
Al	396.152	拟合
B	249.772	FACT
Ba	455.403	拟合
Ca	315.887	拟合
Cu	324.754	FACT
Fe	259.940	拟合
K	766.491	FACT
Mg	279.078	拟合
Mn	257.610	拟合
Na	589.592	FACT
Ni	231.604	FACT
P	213.618	FACT
Sr	407.771	FACT
Ti	323.452	FACT
V	292.401	FACT
Zn	213.857	FACT

### 标样和样品前处理

使用安捷伦单元素储备液配制不同浓度的工作标准溶液。表 5 中所列的标准溶液和 QC 溶液是通过使用不同浓度的硝酸 (Emsure, Merck) 消解样品，然后使用 18.2 MΩ Millipore 水稀释配制而成。同时，由于硼是目标元素，所有溶液均使用塑料容量瓶稀释。

表 5. 工作校正溶液和 QC 溶液的浓度

元素	标样 1 (mg/L)	标样 2 (mg/L)	标样 3 (mg/L)	标样 4 (mg/L)	标样 5 (mg/L)	QC 溶液 (mg/L)
Al	0.5	1	2	5	10	2.5
B	0.05	0.1	0.2	0.5	1	0.25
Ba	0.05	0.1	0.2	0.5	1	0.25
Ca	5	10	20	50	100	25
Cu	0.025	0.05	0.1	0.25	0.5	0.125
Fe	0.25	0.5	1	2.5	5	1.25
K	5	10	20	50	100	25
Mg	5	10	20	50	100	25
Mn	0.025	0.05	0.1	0.25	0.5	0.125
Na	5	10	20	50	100	25
Ni	0.25	0.5	1	2.5	5	1.25
P	5	10	20	50	100	25
Sr	0.05	0.1	0.2	0.5	1	0.25
Ti	0.05	0.1	0.2	0.5	1	0.25
V	0.025	0.05	0.1	0.25	0.5	0.125
Zn	0.25	0.5	1	2.5	5	1.25

通过分析空白样品并计算标准偏差来测定检测限 (DL)。三天内在两台仪器上进行测量, 通过 120 个方法空白样品结果来测定方法检测极限 (MDL)。将六组 (每组 20 个) 空白样品的标准偏差平均值乘以三, 以使 MDL 的置信度大于 99%。如表 6 所示, 5100 SVDV ICP-OES 获得的 MDL 低于 GB 方法的规定检测限。

表 6. 所有元素的 MDL 和 GB5009.268-2016 中规定的指标。根据样品前处理计算 MDL (50 mL 最终体积中含 0.50 g 样品)

元素和波长 (nm)	MDL (mg/kg)	MDL 指标 (mg/kg)
Al 396.152	0.169	0.5
B 249.772	0.065	0.2
Ba 455.403	0.007	0.1
Ca 315.887	0.657	5
Cu 324.754	0.042	0.2
Fe 259.940	0.160	1
K 766.491	2.14	7
Mg 279.078	0.783	5
Mn 257.610	0.010	0.1
Na 589.592	0.622	3
Ni 231.604	0.154	0.5
P 213.618	0.498	1
Sr 407.771	0.007	0.2
Ti 323.452	0.052	0.2
V 292.401	0.028	0.2
Zn 213.857	0.043	0.5

称取 0.5000 g 参比材料至可密封的 PTFE 试管中, 然后加入 5 mL 浓 HNO<sub>3</sub> 来配制用于微波消解 (CEM) 的样品。所有样品均稀释至 50 mL 的最终体积。根据 GB 方法指定的条件对每个样品进行消解 (表 7)。

表 7. 微波消解参数

步骤	温度 (°C)	程序升温时间 (min)	恒温时间 (min)
1	120	5	5
2	150	5	10
3	190	5	20

获得的所有元素的线性校准曲线相关系数 > 0.9998 (表 8)。图 3a 和图 b 分别示出了 Zn 213.857 nm 和 Cu 324.754 nm 的代表性曲线。

表 8. 校准范围和相关系数

元素和波长 (nm)	浓度范围 (mg/L)	相关系数
Al 396.152	0-10	0.99982
B 249.772	0-1	0.99992
Ba 455.403	0-1	0.99998
Ca 315.887	0-100	1.00000
Cu 324.754	0-0.5	0.99997
Fe 259.940	0-5	0.99992
K 766.491	0-100	0.99985
Mg 279.078	0-100	0.99995
Mn 257.610	0-0.5	0.99997
Na 589.592	0-100	0.99997
Ni 231.604	0-5	0.99996
P 213.618	0-100	0.99997
Sr 407.771	0-1	0.99999
Ti 323.452	0-1	0.99997
V 292.401	0-0.5	0.99998
Zn 213.857	0-5	0.99999

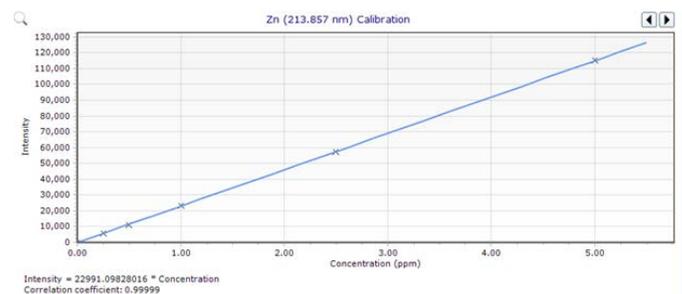


图 3a. Zn 213.857 nm 的校准曲线

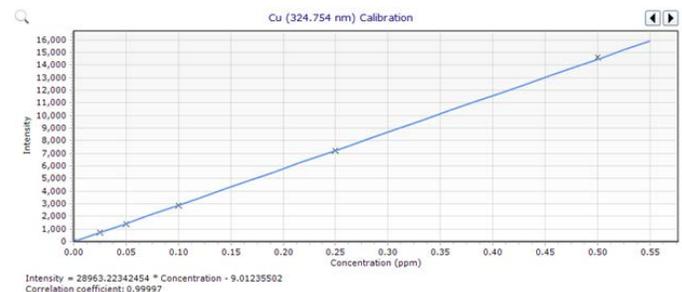


图 3b. Cu 324.754 nm 的校准曲线

表 9 列出了 NIST 1568b 米粉 SRM 的分析结果。所有标准元素的回收率均在标准值的 ±10% 以内。某些元素没有标准值。

表 9. 使用 5100 SVDV ICP-OES 分析 SRM 1568b 米粉。空白单元格表明无标准值

元素和谱线 (nm)	标准值 (mg/kg)	标准值的不确定度 (mg/kg)	测定值 (mg/kg)	回收率 (%)
Al 396.152	4.21	0.34	3.90	93
B 249.772			0.65	
Ba 455.403			0.206	
Ca 315.887	118.4	3.1	116	98
Cu 324.754	2.35	0.16	2.19	93
Fe 259.940	7.42	0.44	6.9	93
K 766.491	1282	11	1187	93
Mg 279.078	559	10	579	104
Mn 257.610	19.2	1.8	20.05	104
Na 589.592	6.74	0.19	7	99
Ni 231.604			0.2	
P 213.618	1530	40	1518	99
Sr 407.771			0.13	
Ti 323.452			0.03	
V 292.401			0.02	
Zn 213.857	19.42	0.26	18.9	97

对消解米粉样品加标低浓度的每种分析物，以测定元素的回收率。如表 10 所示，所有回收率均在预期浓度的  $\pm 10\%$  以内。B 回收率结果表明标准 SVDV 炬管不会造成任何硼记忆效应。

表 10. 加标 SRM 1568b 米粉的回收率

元素和谱线 (nm)	测量样品 (mg/L)	加标样品 (mg/L)	测量加标样品 (mg/L)	回收率 (%)
Al 396.152	0.032	4.00	3.926	97
B 249.772	0.007	0.40	0.404	99
Ba 455.403	0.011	0.40	0.403	98
Ca 315.887	1.788	40.00	42.249	101
Cu 324.754	0.016	0.20	0.206	95
Fe 259.940	0.138	2.00	2.166	101
K 766.491	11.375	40.00	50.040	97
Mg 279.078	3.288	40.00	45.162	105
Mn 257.610	0.083	0.30	0.387	101
Na 589.592	0.119	40.00	40.020	100
Ni 231.604	0.002	2.00	2.169	108
P 213.618	11.616	40.00	55.214	109
Sr 407.771	0.009	0.40	0.415	101
Ti 323.452	0.009	0.40	0.408	100
V 292.401	0.000	0.20	0.204	102
Zn 213.857	0.087	2.00	2.135	102

## 长期稳定性

在 6 小时内运行约 200 个消解样品，无需重新校准。在运行过程中，每 10 个样品分析一个 QC 样品并作图，以显示该方法的稳定性。QC 溶液的详细信息如表 6 所示。图 4 显示 6 小时内所有元素的回收率均在  $\pm 10\%$  以内。所有元素回收率的相对标准偏差均小于 3%，表明在长时间运行中精度很高。

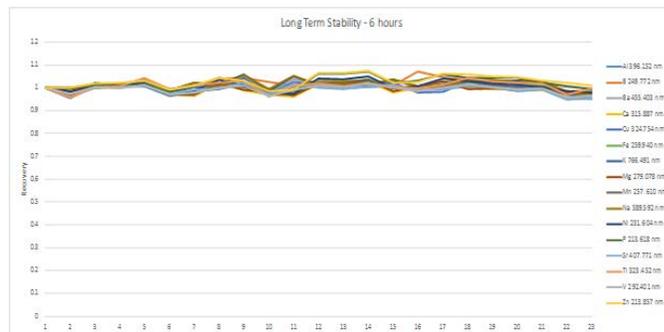


图 4. 长期稳定性：在 6 小时内每 10 个样品分析一个 QC 样品的回收率

## 高样品通量和低氦气消耗量

使用 AVS 6 切换阀，每个样品的样品分析时间由 54 s 缩短至仅 48 s。氦气消耗量从每个样品 37 L 减少到 17 L。氦气等离子体流速可以进一步降低至 10 L/min，每个样品 16 L，其他变化不大，仍符合 GB 方法指标要求。

## 结论

食品样品消解的常规测量可以使用配备高级切换阀 (AVS 6) 的 Agilent 5110 SVDV ICP-OES 成功进行。AVS 6 提高了分析效率，而 SVDV 配置提供了出色的灵敏度和更宽的线性动态范围。该方法也符合中国 GB5009.268-2016《食品中多元素的测定》标准方法的要求。

## 安捷伦 ICP-OES 方法具有以下优势：

- 利用 FACT 校正高度复杂的背景结构可获得可靠的结果，这对低浓度分析尤为重要，因为背景结构可能会对结果产生重大影响
- 拟合背景校正技术简单易用，在不存在高度复杂的背景结构的情况下可进行出色的校正
- 使用标准炬管不影响硼结果的准确度或灵敏度

- 惰性雾化室通过消除玻璃旋流雾化室中潜在的污染源，可准确精密地检测硼，降低检测限
- 可获得准确、精密的结果，同时保持较低的操作成本，其中样品分析时间为 48 s，每个样品的氦气消耗量为 17 L
- 使用 10 L/min 氦气等离子体流速可进一步降低成本，其他支持变化不大，仍符合 GB5009.268-2016 指标要求。分析时间相同，但使用 AVS 6 后的每个样品的氦气消耗量从 35 L 减少到 16 L

## 参考文献

1. GB5009.268-2016 Determination of Multiple Elements in Food, Published December 23, 2016
2. 同步垂直双向观测 (SVDV) — 超快的分析速度和卓越的分析性能，安捷伦出版物，2016，5991-4853CHCN
3. 拟合背景校正 (FBC) — 快速、准确的全自动背景校正，安捷伦出版物，2016，5991-4836CHCN
4. 使用 FACT 光谱谱图解析软件对复杂样品进行实时光谱校正，安捷伦出版物，2016，5991-4837CHCN

查找当地的安捷伦客户中心：

[www.agilent.com/chem/contactus-cn](http://www.agilent.com/chem/contactus-cn)

免费专线：

**800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)**

联系我们：

**LSCA-China\_800@agilent.com**

在线询价：

**[www.agilent.com/chem/erfq-cn](http://www.agilent.com/chem/erfq-cn)**

**[www.agilent.com](http://www.agilent.com)**

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技 (中国) 有限公司, 2018  
2018 年 4 月 16 日, 中国出版  
5991-9287ZHCN