

ICP - Mass Spectrometry

作者：

Inorganic Applications Team

PerkinElmer, Inc.

采用 ICP-MS 分析牛奶中的主要元素和微量元素

简介

牛奶是成人和儿童广泛饮用的饮品，配方奶粉是婴儿的主要营养来源。另外，牛奶

和奶粉还广泛应用于食品行业，可用于生产其他食品。由于牛奶的营养价值高、食用范围广，因此许多国家会制定牛奶品质的强制标准，并按照标准和法规进行常规监测。牛奶及乳品制造商、食品制造商需要对牛奶和奶粉中的主要元素、微量元素和污染元素进行分析，从而达到标示的合规性要求、监测营养品质、保证安全，防止有毒元素的污染。以《欧盟委员会第 1881/2006 条法规 (EC)》为例，欧洲的许多法规规定了食品中部分污染物的最高水平。同样，印度的《食品安全标准法规 (FSSRI)》规定了众多食物当中元素的最高允许含量。美国的《第 65 号提案》以最高每日摄入限值为基础对污染物做出了明文规定。样品的元素浓度水平从 ng/L 到百分比水平不等，这对检测实验室的 ICP-MS 仪器提出了不小的挑战，我们需要不断追求更高的样品处理量和样品处理效率。为了对牛奶和牛奶制品进行分析，我们需要掌握一种可靠的检测方法。

牛奶含有机和无机成分，属于高固溶含量（TDS）样品。即使利用微波消解，有机成分可以得到完全的消解，但高浓度的无机盐依然留在溶液当中。牛奶通常含有高浓度的磷（P）、钾（K）、钙（Ca）和中高浓度的钠（Na）和镁（Mg）。在众多可用的元素分析技术当中，只有 ICP-MS 能够快速测量同一样品中不同浓度水平的元素。

珀金埃尔默公司的 NexION® 2000 ICP-MS 具备多项应用优势，其中之一就是非常高的基体耐受性，可应对高 TDS 样品。这是由于 NexION 2000 配备了独有的全基体进样系统（AMS）¹，它是一种创新型氦稀释系统，可在气溶胶达到等离子体之前将其精确稀释到 1 至 200 倍。具备了这一功能，ICP-MS 就能在不进行离线稀释的条件下引入高 TDS 样品，从而免去了这一步骤可能带来的污染和稀释误差问题。

本文介绍了 NexION 2000 ICP-MS 同时分析牛奶样品中的主要元素和微量元素的应用，证明了 AMS 的优势。针对多原子离子干扰采用碰撞模式，同时使用 AMS 减少进入等离子体的 TDS 水平，确保将基体效应降至最低。这种先进的方法简单且快速，并在多种牛奶样品的有证标准物质与加标回收率研究中得到了论证。

实验

待测样品和标准样品前处理

为了验证该方法的准确性，分析了以下有证标准物质（CRM）：

- ERM-BD 150 脱脂奶粉
- ERM-BD 151 脱脂奶粉
- NMIJ 7512-a 奶粉（适用于 6 月龄的婴儿配方奶粉）

欧洲标准物质（ERM）来自欧盟委员会联合研究中心，日本国家计量研究院（NMIJ）的样品来自 GL Sciences B.V.（Eindhoven, The Netherlands）。

对多个标准样品进行分析是十分必要的，因为并非所有 CRM 都对相同的元素进行了认证。对多个标样进行分析可以涵盖更多元素。另外，被选的 CRM 针对包括婴儿在内的不同人群，也来自几个大洲，因此验证的范围也比较大。

除了奶粉以外，针对超高温灭菌（UHT）牛奶和脱水牛奶提供验证方法也很重要。因此，从不同地区采购了以下样品并进行分析：

- 脱脂奶粉（脱脂）
- 淡脱水牛奶（脂肪含量 4%）
- 脱水牛奶（脂肪含量 9%）
- 甜炼乳
- 脱脂牛奶（UHT，脂肪含量 <0.5%）
- 半脱脂牛奶（UHT，脂肪含量 <2%）

为了进一步验证该方法对脂肪含量不同的各种牛奶的适用性，对样品进行了加标回收率的评估。

样品通过浓硝酸（Fluka™，TraceSELECT® Ultra）和 30% 的过氧化氢（Sigma-Aldrich™，H₂O₂ ≥ 30%，用于超痕量分析）进行消解。按照表 1 所示调整样品称样量 and 水的加入量。这个程序有效地考虑了奶粉和脱水牛奶中元素的预浓缩，避免因样品含水量不同导致的不同牛奶类型的溶样条件差异。

表 1. 不同牛奶类型的预处理步骤

Milk Type	Weight (g)	Nitric Acid (mL)	Hydrogen Peroxide (mL)	Water (mL)
UHT Milk	5	2.5	2.5	0
Evaporated Milk	2	2.5	2.5	3
Condensed Milk	1	2.5	2.5	4
Milk Powder	0.5	2.5	2.5	5

使用配有标准的 75-mL 消解管的 Titan MPS™ 微波消解仪进行样品的消解。温度程序如表 2 所示。类似的程序成功地运用于牛奶样品的消解和 ICP-OES 的检测²。消解完成后，样品转移至 50-mL 的定量管，加入 10 μL 1000 mg/L 金标准溶液，并用去离子水定容至 50 mL。

表 2. Titan MPS 微波消解仪的消解程序

Step	Target Temp (°C)	Pressure Limit (bar)	Ramp Time (min)	Hold Time (min)	Power Limit (%)
1	140	35	10	2	80
2	195	35	3	20	100
3	50	35	1	20	0

注意：第一步中的消解功率上限需根据消解管的个数进行调整³。

CRM 的含水量按照分析证书的规定测定。CRM 分析结果针对含水量进行校准，并以干质量为基础生成报告。

校准溶液和内标混合溶液均采用文末“耗材与试剂”表格中列出的溶液进行配制。标准浓度、加标水平和内标的详情如表 3 所示。另外，按照 1.5% (v/v) 的水平向内标溶液添加冰醋酸 (Sigma-Aldrich™)。因为有机样品消解后会在溶液中残留碳化合物，加入这种有机改性剂的目的是使溶液之间的碳含量保持一致。由于高电离电位的部分元素受到碳元素影响，引起信号增强，所以减小标准溶液与样品之间的碳含量差异能确保定量的准确性。检测以外标法进行，所有的元素校准曲线的线性相关性 $0.99992 \leq r \leq 1.000000$ 。钾和钠的高浓度校准曲线如图 1 所示。所有的校准溶液由 5% 的硝酸配制，加入 200 $\mu\text{g/L}$ 金以保持汞的稳定，同时自动进样器的冲洗液也是 5% 的硝酸。测得的结果如表 7 所示。

仪器

检测工作在 NexION 2000 P ICP-MS 上进行，采用表 4 所示的条件和参数进行分析。使用默认的进样系统：PFA-ST 雾化器、配有 AMS 系统的玻璃旋流雾室和可拆卸的炬管。带制冷的 Peltier 雾室设置为 2°C，AMS

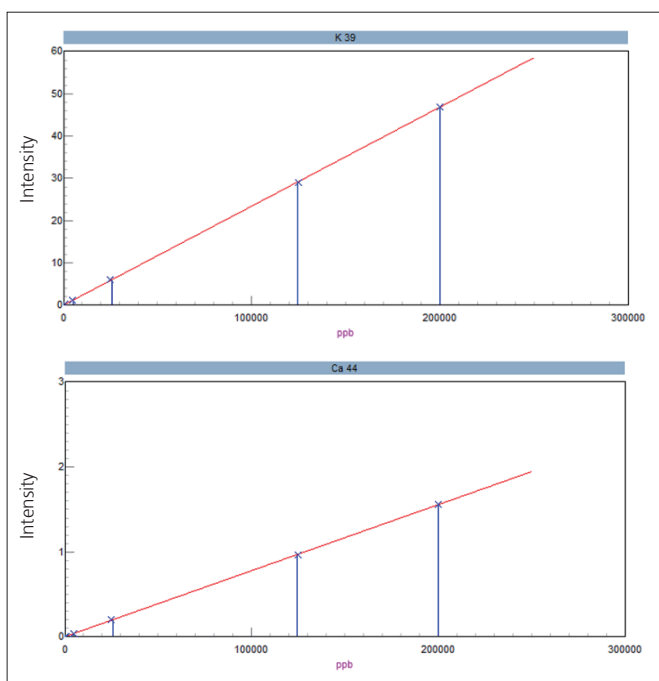


图 1. K 和 Ca 的校准曲线

表 3. 各元素的校准溶液浓度和加标浓度 (单位: $\mu\text{g/L}$)

元素	标准 1	标准 2	标准 3	标准 4	标准 5	标准 6*	加标
Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Se, Sn, Sr, Ti, V, Zn	1	4	20	100	500	800	200
Hg	0.02	0.08	0.4	2	10	16	4
Na, Mg, K, Ca, P	250	1000	5000	25000	125000	200000	50000
内标	Sc45, Ga71, Ge72, Rh103, Ir193						

* 仅针对 K、Ca、P 和 Zn

表 4. NexION 2000 ICP-MS 的参数

附件	参数
雾化器	PFA-ST
雾室	玻璃旋流雾室, 2°C
中心管	内径: 2.0 mm, 石英
进样速率	260 μL /分钟
进样方式	在线添加内标
射频功率	1600 W
碰撞气流 1	3.8 mL/分钟 (针对 As、Se、Ge)
碰撞气流 2	4.7 mL/分钟 (针对其他元素)
AMS 在线稀释	10 倍

设置为 10 倍在线稀释。经消解后的样品溶液可直接进样，无需进一步稀释。测定方法中不使用元素校正方程，但铅 (Pb) 的测定需要计算三个同位素的和值 (Pb206+Pb207+Pb208)，因为 Pb 在自然形态下的同位素比值存在差异。

结果与讨论

有证标准样品和定量限

该方法的准确性通过检测 CRM 验证。表 5 为 NMIJ 7512-a 奶粉标样的回收率，介于标准值的 94-99%。

表 5. NMIJ 7512-a 奶粉标样的分析结果

元素	测得值 (mg/kg)	标准值 (mg/kg)	回收率
Na	1847	1870	99%
Mg	804	819	98%
P	5499	5620	98%
K	8231	8410	98%
Ca	8204	8650	95%
Mn	0.879	0.931	94%
Cu	4.59	4.66	99%
Zn	40.5	41.3	98%
Rb	8.67	8.93	97%
Sr	5.68	5.88	97%
Mo	0.213	0.223	95%
Ba	0.436	0.449	97%

ERM-BD 150 和 ERM-BD 151 脱脂奶粉的检测结果如表 6 所示。这些 CRM 具有相同的主要元素成分，但部分微量元素水平不同。实验结果和标准值之间具有较好的一致性，回收率介于 89-107%。为了评估该方法的重复性，共测量了七次 ERM-BD 150 标样，七次测量结果的均值和精密度如表 6 所示。

根据《欧盟委员会第 333/2007 条法规 (EC) 》⁴ 的建议，以 10 次连续空白检测的标准偏差的 10 倍为基础计算定量限值 (LOQ)，用定量限值乘以系数 100 表示奶粉的 LOQ (表 7)。比较 LOQ 和 CRM 值，可以看到：在绝大多数情况下 LOQ 低于标准值。注意：用表 6 当中的数值除以 10 可得到牛奶样品的 LOQ，因为与奶粉 (0.5g) 相比，牛奶的称样量较大 (5g)。

灵敏度满足法规的最高水平 (ML) 要求

《欧盟委员会第 1881/2006 条法规 (EC) 》规定了牛奶中无机锡和铅的 ML⁵。牛奶中铅的 LOQ 为 0.00017 mg/kg，与牛奶中铅的法定水平 0.020 mg/kg 相比，该数值低了两个数量级。罐装婴儿配方奶粉和第二阶段配方奶粉 (包括婴儿牛奶和第二阶段牛奶) 中锡的 ML 设置为 50 mg/kg，比牛奶中锡 (Sn) 的 LOQ 高了四个数量级。比较情况如图 2 所示。对于所有的元素，消解空白均低于 LOQ，完全满足检测需求。

表 7. 不同形式牛奶 / 奶粉样品的定量限值 (LOQ)

元素	奶粉中的 LOQ (mg/kg)	脱水牛奶中的 LOQ (mg/kg)	UHT 牛奶中的 LOQ (mg/kg)
Na 23	2.1	0.52	0.21
Mg 24	0.29	0.072	0.029
Al 27	0.40	0.10	0.040
P 31	4.3	1.1	0.43
K 39	3.4	0.85	0.34
Ca 44	6.4	1.6	0.64
Ti 49	0.089	0.022	0.0089
V 51	0.0026	0.00065	0.00026
Cr 52	0.014	0.0035	0.0014
Mn 55	0.021	0.0052	0.0021
Fe 57	0.30	0.075	0.030
Co 59	0.0027	0.00067	0.00027
Ni 60	0.017	0.0043	0.0017
Cu 63	0.0064	0.0016	0.00064
Zn 66	0.099	0.025	0.0099
As 75	0.0099	0.0025	0.00099
Se 78	0.25	0.064	0.025
Rb 85	0.015	0.0037	0.0015
Sr 88	0.010	0.0026	0.0010
Mo 95	0.010	0.0024	0.0010
Cd 111	0.013	0.0033	0.0013
Sn 118	0.012	0.0030	0.0012
Ba 138	0.0034	0.00084	0.00034
Hg 202	0.0083	0.0021	0.00083
Pb 208	0.0017	0.00043	0.00017

表 6. ERM-BD 150 和 151 脱脂奶粉的分析结果

元素	ERM-BD 150				ERM-BD 151		
	测得值 * (mg/kg)	% RSD*	标准值 (mg/kg)	回收率	测得值 (mg/kg)	标准值 (mg/kg)	回收率
Na	4074	1.5	4180	97%	4127	4190	98%
Mg	1225	1.9	1260	97%	1242	1260	99%
P	10368	2.4	11000	94%	10829	11000	98%
K	16343	1.6	17000	96%	16766	17000	99%
Ca	12499	1.4	13900	90%	12927	13900	93%
Mn	0.274	3.9	0.289	95%	0.286	0.29	99%
Fe	4.72	4.3	4.6	103%	49.7	53	94%
Cu	1.04	1.2	1.08	96%	5.05	5.00	101%
Zn	45.3	1.7	44.8	101%	45.5	44.9	101%
Se	< LOQ	---	0.188	---	< LOQ	0.19	n/a
Cd	< LOQ	---	0.0114	---	0.100	0.106	94%
Hg	0.0640	8.5	0.060	107%	0.545	0.52	105%
Pb	0.0170	4.3	0.019	89%	0.200	0.207	97%

*7 次单独测量的结果

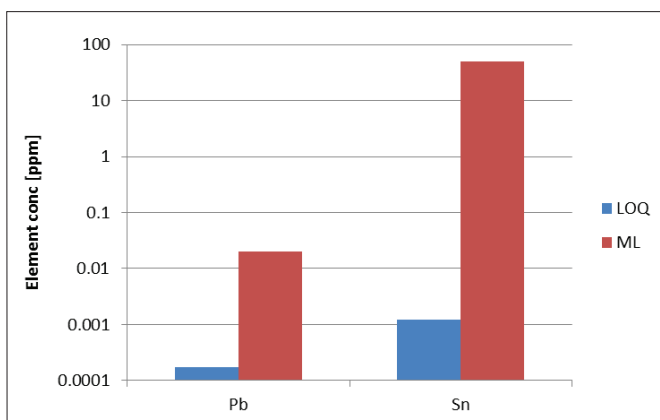


图 2. 铅和无机锡的定量限值 (LOQ, 10 倍 SD) vs. 最高水平 (ML), 论证了该方法的灵敏度

实际样品分析

在确认了该方法对各元素的准确性以后, 采用该方法对从当地食品零售店购买的实际样品进行了分析。样品包括 UHT 牛奶、奶粉和脱水牛奶, 结果如图 3 所示。主要元素的分布清楚地显示: 奶粉样品的浓度最高, 脱水牛奶和炼奶样品的浓度中等, UHT 牛奶样品的浓度最低, 反映了这些元素预浓缩的程度。据观察, 几种微量元素 (Mn、Cu、Zn、Rb、Sr 和 Mo 及痕量 Ba 和 Pb) 具有相同的分布模式。脱水牛奶和炼乳样品中 Sn 的水平有所

升高, 这可能是因为样品来自罐头包装, 这些包装盒一般由镀锡钢制成, 但可能还使用了其它涂层用于保护食品。铁 (Fe) 也呈现出了类似的现象, 罐头包装样品中的铁元素水平有所升高, 这也说明包装成为了可能的元素来源。奶粉样品中的铬 (Cr) 元素水平有所升高, 这可能是由将牛奶样品加工成奶粉的过程造成的。有毒元素 Cd、As、Hg 和图 3 未包含的其他元素均低于定量限值。

所有的样品按照表 3 的水平加标, 这个水平是大多数分析物校准曲线范围的 40%。加标水平是经过选择的, 从而使加标元素的浓度相较于样品浓度足够高, 确保了定量的准确性。对于 P、K、Ca 和 Zn, 加标量/样品量比例最低, 为 37-48%; 对于 Na、Fe 和 Rb, 比例约为 100%; 对于其他元素, 这个比例大于 400%。K 的样品加标超过校准范围的 12%, 除此以外所有样品加标均介于校准范围以内。加标回收率如图 4 所示, 可见回收率介于 86-110%。该结果说明: 加入的有机改性剂浓度足够高, 能够去除样品和标样之间碳含量差异。大部分样品和消解空白的加标回收率是相等的, 说明样品基体不影响回收率。

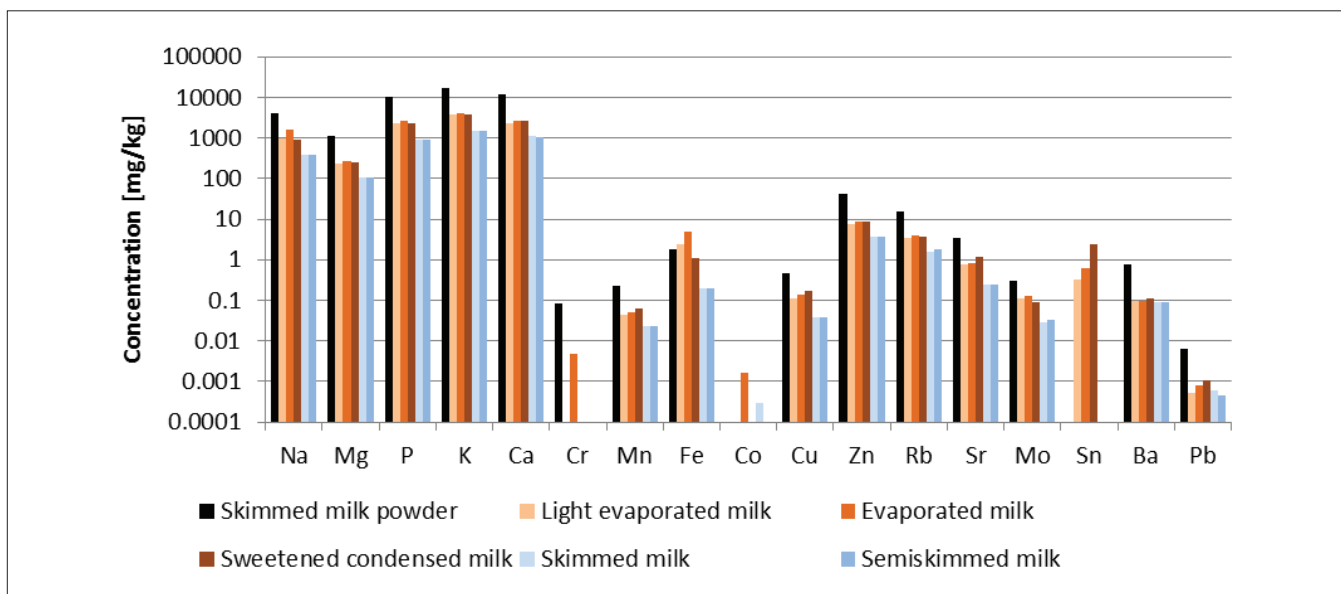


图 3. 实际样品分析结果 (黑色: 奶粉; 橙色: 脱水牛奶; 蓝色: UHT 牛奶); 未标出小于 LOQ 的值

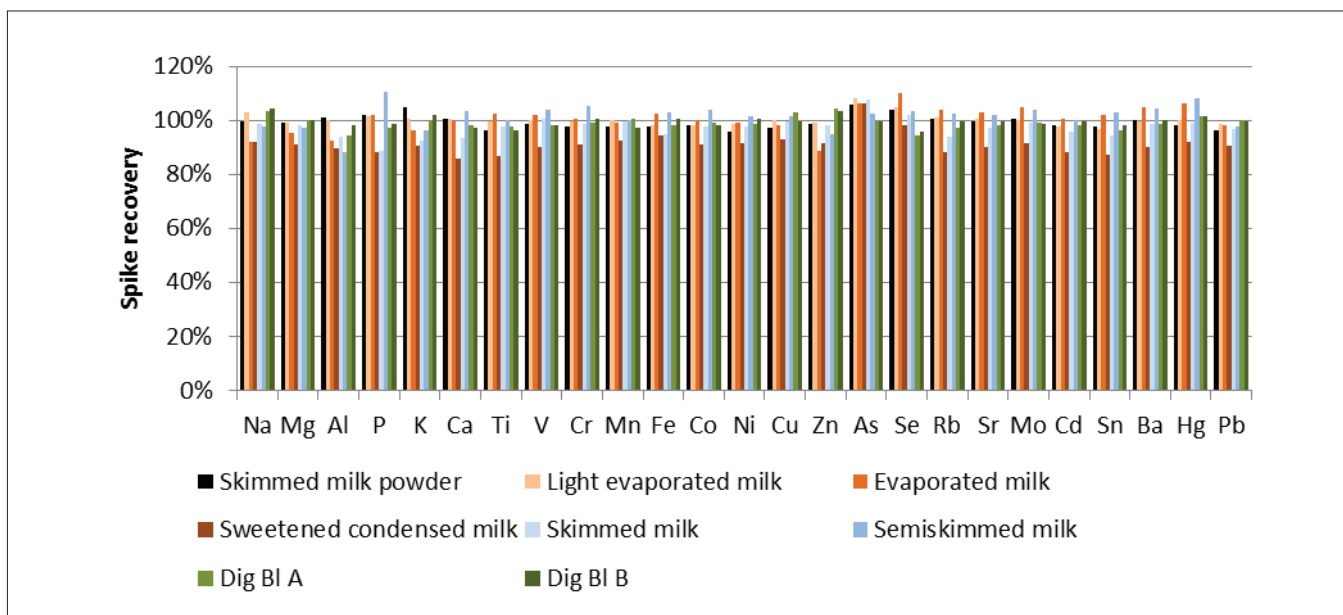


图 4. 实际样品的加标回收率（黑色：奶粉；橙色：脱水牛奶；蓝色：UHT 牛奶；绿色：消解空白）

能在长时间分析过程中保持结果的稳定性是评估该方法 / 仪器能否满足常规性使用的重要标准。图 5 为超过 6.5 小时的连续分析后内标的回收率，可见其介于 80-115% 之间，几乎没有漂移。

图 6 为 6.5 小时的连续分析中，常规性测量核查标准（标准 4）的回收率曲线图。可见，所有元素的回收率介于 92-108%，在较长时间内可保持稳定，几乎不出现漂移。

结论

NexION 2000 P ICP-MS 在碰撞模式下配合应用 AMS 可以有效地分析牛奶、脱水牛奶和奶粉中的主要元素和微量元素。对三种有证标准物质的分析验证了该方法的准确性。多种实际牛奶样品的加标回收率证明该方法对所有被测元素的准确性，包括无标准值的 CRM。该方法能在超过 6.5 小时的分析过程中保持稳定，表明方法与仪器的稳定性完全可以符合日常检测需求。NexION 2000 ICP-MS 具有多项优异性能，是分析牛奶 / 奶粉中微量元素和主要元素的理想解决方案。

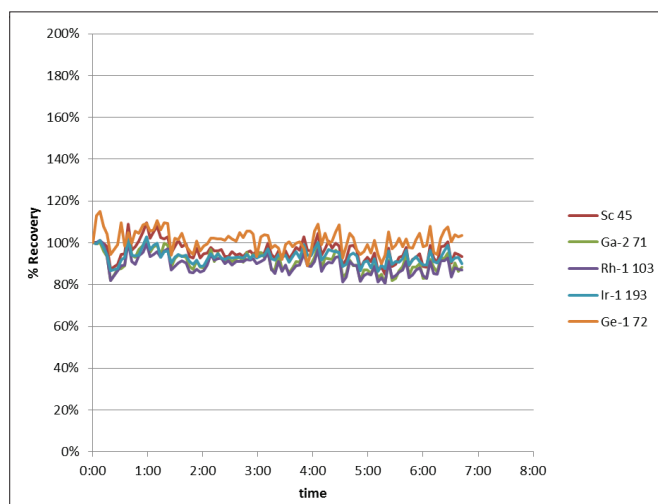


图 5. 在 6.5 小时的分析过程中的内标回收率

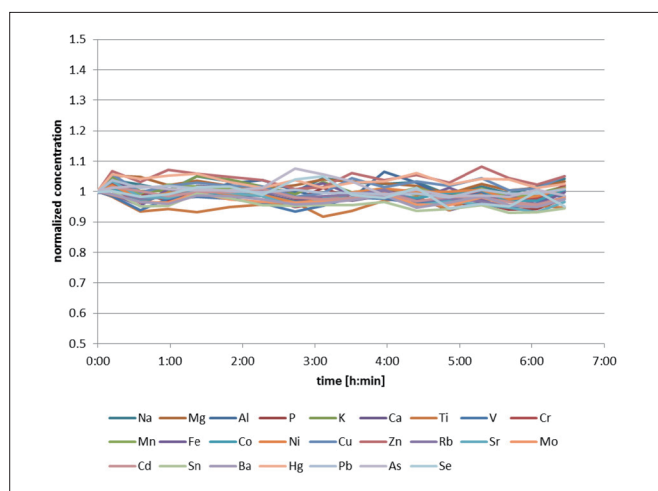


图 6. 分析牛奶样品超过 6.5 小时后的核查标准回收率

参考文献

1. All Matrix Solution System for NexION ICP-MS Platforms, PerkinElmer Technical Note, 2017.
2. Neubauer, K., Spivey, N., Analysis of Micronutrients in Milk Using the Avio 200 ICP-OES, PerkinElmer application note, 2016.
3. Titan MPS™ Microwave Sample Preparation System - A Reference Notebook of Microwave Applications, PerkinElmer, 2016.
4. Commission Regulation (EC) No 333/2007: Laying Down the Methods of Sampling and Analysis for the Official Control of the Levels of Lead, Cadmium, Mercury, Inorganic Tin, 3-MCPD, and Benzo(a)pyrene in Foodstuffs, Official Journal of the European Union, European Commission, L88, 2007, pp. 29-38.
5. Commission Regulation (EC) No 1881/2006: Setting Maximum Levels for Certain Contaminants in Foodstuffs, Official Journal of the European Union, European Commission, L364, 2006, pp. 5-24.

耗材与试剂

耗材 / 试剂	说明	货号
样品进样管	绿色 / 黄色 (内径: 0.44 mm), 扩口, PVC, 12 根为一包	N8145198 (MP2 蠕动泵)
内标进样管	橙色 / 红色 (内径: 0.19 mm), 扩口, PVC, 12 根为一包	N8145195 (MP2 蠕动泵)
排液管	灰色 / 灰白色山都平 (内径: 1.30 mm), 12 根为一包	N8145160 (MP2 蠕动泵)
混合标准溶液 2	100 mg/L Ag, Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, Tl, V, Zn	N9301721 (125 mL)
汞标准溶液	10 mg/L Hg	N9300253 (125 mL)
环境混合标准溶液 2	1000 mg/L Na, Mg, K, Ca	N9307805 (125 mL)
内标混合溶液	Sc = 200 mg/L; Ga = 20 mg/L; Rh, In, Ir, Tm = 10 mg/L	N9307738 (125 mL)
锆标准溶液	1000 mg/L	N9303774 (125 mL) N9300120 (500 mL)
金标准溶液	1000 mg/L	N9303759 (125 mL)
磷标准溶液	1000 mg/L	N9303788 (125 mL) N9300139 (500 mL)
铷标准溶液	1000 mg/L	N9303792 (125 mL) N9300145 (500 mL)
自动进样器样品管	50 mL, free-standing 15 mL	B0193234 B0193233

珀金埃尔默企业管理(上海)有限公司
地址: 上海张江高科技园区张衡路1670号
邮编: 201203
电话: 021-60645888
传真: 021-60645999
www.perkinelmer.com.cn



要获取我们全球办公室的完整列表, 请访问 www.perkinelmer.com/ContactUs

©2017, PerkinElmer, Inc. 版权所有。保留所有权利。PerkinElmer® 是 PerkinElmer, Inc. 的注册商标。所有其他商标均为其各自所有者的财产。所有解释权归PerkinElmer。

013376_CHN_01 PKI



欲了解更多信息,
请扫描二维码关注我们的
微信公众号