

# ICP-*oa*-TOFMS对食品和饮料的多元素分析能力

Lenka Husáková<sup>a</sup>, Iva Urbanová<sup>a</sup>, Jitka Šraňmáková<sup>a</sup>, Tomáš Černošský<sup>b</sup>, Anna Krejčová<sup>b</sup>, Marie Bednářová<sup>a</sup>, Eva Frydová<sup>a</sup>, Iva Nedeřlková<sup>a</sup>, Lucie Pilarová<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice

<sup>b</sup> Institute of Environmental and Chemical Engineering, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice

## 摘要

本文描述了ICP-*oa*-TOFMS快速、同时而可靠地分析经微波消解处理的食品和饮料样品(牛奶和奶制品、谷类、肉类、动物内脏、糖和糖制品、土豆、脂肪、婴儿食品、果汁、酒类饮料等)中的50多种常量、痕量和超痕量元素的能力。在优化的仪器条件下,通过采用Rh内标和外部校正的方法,ICP-*oa*-TOFMS只需要1分钟就可以完成对一个样品中所有感兴趣的元素及其同位素的检测,甚至包括Zn, Ni, Cu, As和Co这些用传统的四极杆仪器很难检测的元素。为了验证我们所建议的分析方法的准确度和精密度,对代表3个主要食物组(牛奶及奶制品、肉类、谷类)的8种商业参考物质进行了分析,实验结果和认证值吻合得很好,精密度数值在15%以下。另外,通过对标准加入回收率的研究来确认分析的准确度,结果表明用5 s的积分时间就可以完成典型精密度优于5%的同位素比率精确测试,而且对其他未经认证的、不同样品基体中感兴趣的元素,也具有相同的结果。检测极限(3σ)从Th的0.04 ng/g到Ca的1630 ng/g,依元素有所不同。

**关键词:** ICP-TOFMS, 质谱, 多元素分析, 食物, 饮料, 痕量元素

## 1. 介绍

准确而精确的食物和饮料的元素分析是评价营养成分、认定食物污染源和潜在有害元素的必要先决条件。近年来,根据元素构成对食物的来源加以认定变得越来越重要,因为人们对食物原产地更感兴趣了。ICP-MS因为具有更高的灵敏度和多元素检测的能力,很多食品分析实验室已把它很好地用于痕量和超痕量水平的元素分析。四极杆仪器以其低廉的价格,成为目前分析实践中使用最广的仪器。但是,当采用这种传统的具有4倍质量歧视的低分辨仪器时,由Ar和基体构成元素在等离子体里产生的单原子和多原子所形成的质谱干扰,使得该技术难以对多个痕量元素进行定量分析(Evans & Giglio, 1993; Reed, Cairns, Hutton, & Takaku, 1994)。为了把干扰减小到可控的水平,该技术的应用通常不得不与某种分离或预浓缩方法配合(Dressler, Pozebon, & Curtius, 1998),或者同时采用碰撞反应池技术(Cubadda et al., 2006; D'Ilio et al., 2008; Dufailly, Noel, & Guerin, 2006),又或者应用数学校正方程(Cubadda & Raggi, 2005; Cubadda, Raggi, Testoni, & Zanasi, 2002; Nardi et al., 2009; Noel, Dufailly, Lemahieu, Vastel, & Guerin, 2005)。

使用磁扇区高分辨质谱ICP-HRMS通常可以克服四极杆ICP-QMS无法避免的多原子干扰(Frazzoli, Cammarone, & Caroli, 2007; Riondato, Vanhaecke, Moens, & Dams, 2001; Martino, Sanchez, & Sanz-Medel, 2001)。ICP-HRMS仪器优于传统ICP-QMS的好处还在于其0.2个离子/s的超低背景值和高离子通过率,这将导致明显较低的检出限数值,对于未受干扰的同位素在低分辨模式下的典型检出限落在pg/L的范围内。但是因为价格太过昂贵,该技术不是普通实验室能够负担得起的。

把ICP-TOFMS引入分析带来了许多颇具实用价值的优势,此前已经文章对此作了介绍(Sturgeon, Lam, & Saint, 2000)。在诸多优势中,被提到的有:增强的样品分析产率和元素覆盖范围(每个离子推出事件都会产生一个涵盖1-260 amu质量范围的完整质谱图)、增强的分辨率、无限次使用内标而不必对仪器性能妥协、改进的同位素比率精度(由于采用同时进样,噪声源对于所有同位素的影响具有很强的相关性)等(Sturgeon et al., 2000)。在几秒的时间内,就可以对1-260 amu的全部质量数得到与普通四极杆仪器相当的检出限。随着检测元素数目的增加,没有发现在四极杆仪器和高分辨仪器中普遍存在的检出限数值增大的现象。高离子通过率,使该技术能够容许高盐样品的检测,以主动的方式降低溶液进样器和接口锥的堵塞风险。分析只要用很少的样品量。由此看来,仅仅这些优势就足以在食品分析领域也可以使用ICP-MS创造一个新的机会,因为提高消费者意识呈现出不断增长的趋势。

目前,只有很少的实验室在使用ICP-TOFMS,还没有太多食品分析的实际经验可以借鉴。为了展示该技术对食品的分析能力,我们对不同种类的大众消费食品饮料(牛奶和奶制品、谷物和谷物制品、肉类和肉制品、动物内脏、糖和糖制品、淀粉类根或土豆、脂肪、婴儿食品样本、果汁、酒精饮料)中的50多个元素(Li, Be, B, Mg, Al, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Fe, Mn, Ni, Co, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Hg, Tl, Pb, Th, U)进行了测试,目的是得到营养信息、毒理学评估结果和原产地信息。

## 2. 实验

### 2.1. 试剂和内标

用高纯度沸点以下蒸馏硝酸(65%, m/v)和专用特纯Selectipur级过氧化氢(30%, m/v)对样品进行消解, 用BSB系统939IR制备的沸点以下蒸馏硝酸用于标样的制备。所有溶液均采用由UltraClear纯水系统纯化到0.05  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 的去离子水。

用于干扰研究的NaCl、MgCl<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub>、KCl、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(98%, w/w)、HCl(36%, w/w)是TraceSelect级的。Rh内标溶液由1 g/L Rh溶液配制。含有10 mg/L Li, B, Al, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Co, Cu, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, Zr, Mo, Ru, Pd, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Ba, Ta, W, Re, Pt, Hg, Tl, Pb, Bi, Th, U, Cs和Hf的多元素储存溶液A, 由1 g/L的单元素标样配制。含有100 mg/L La, Ce, Pr, Nd的多元素溶液B1和含20 mg/L Sc, Y, Tb, Ho, Yb, Sm, Eu, Gd, Er, Tm, Lu, Dy的多元素溶液B2, 直接购买。含有50 mg/L Mg, Ca, Fe, Zn的多元素溶液C, 由1 g/L的单元素标样配制。C参考溶液由TraceSelect纯度的尿素制备的10 g/L C储存溶液配制。

校正溶液: 空白, 0.1, 1, 5, 10, 20  $\mu\text{g}/\text{L}$ 的Li, B, Al, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Co, Cu, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, Zr, Mo, Ru, Pd, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Ba, Ta, W, Re, Pt, Hg, Tl, Pb, Bi, Th, U, Cs, Hf和La, Ce, Pr, Nd; 0.02, 0.2, 1, 2, 4  $\mu\text{g}/\text{L}$ 的Sc, Y, Tb, Ho, Yb, Sm, Eu, Gd, Er, Tm, Lu, Dy; 50, 100, 150, 200  $\mu\text{g}/\text{L}$ 的Mg, Ca, Fe, Zn。这些溶液每天从合适的溶液A(500  $\mu\text{g}/\text{L}$ ), B(500 + 100  $\mu\text{g}/\text{L}$ )和C(5 mg/L)用50 ml的容量瓶配制。为了补偿可能的仪器漂移和基体效应, 所有样品和溶液中都含有0.2  $\mu\text{g}/\text{L}$  Rh。

### 2.2. 样品

啤酒(酒精含量4.1% v/v, 发酵前麦芽固体成分12%), 红酒(酒精含量13.5% v/v), 液态全脂牛奶(3.5% w/v脂肪), 未经处理的奶酪(50% w/w脂肪, 干物质43%), 黄油(80% w/w脂肪), 葵花子油(100%), 燕麦片, 小麦粉, 肝脏顶部(<40% w/w, 脂肪), 蜂蜜, 干蘑菇, 可可粉, 橙汁(100%), 鲜土豆, 酸奶(<3% w/w脂肪, 干物质20% w/w)和水果婴儿配方(苹果和草莓)均采自超市并在-4°C保存。

### 2.3. 质量保证和质量控制

我们对以下商品化参考物质进行了分析: NIST参考物质(RM) 8435全奶粉、BCR<sup>®</sup>参考物质(RM) No. 150添加脱脂奶粉(低水平)、BCR<sup>®</sup>参考物质(RM) No. 184牛肌肉、BCR<sup>®</sup>参考物质(RM) No. 185R牛肝脏、GBW参考物质(CRM) 08503小麦粉、P-WBF参考物质(RM) No. 12-2-04小麦面包粉中的必备元素和有害元素、参考物质(RM) No. 12-2-03 三叶苜蓿中的P-Alfalfa必备元素和有害元素, SMU参考物质No. 12-02-01牛肝脏。

### 2.4. 样品制备

在某些情况下(谷物、干蘑菇), 样品必须研磨以得到均匀材料中的有代表性的一部分。为了达到这一目的, 采用了带有隔离罩和自带液氮罐的低温研磨机。采用3个循环的研磨, 研磨时间和两个循环之间的冷却时间都是2 min。研磨开始前的预冷却时间是15 min, 冲击头的频率是10 Hz。

所有样品都用微波消解仪在密闭容器中消解。为此, 称取200-500 mg样品放到100 ml抗压PTFE容器中, 饮料样品除外。对饮料样品, 通常直接用移液器取4 ml样品。在样品中加入5 ml HNO<sub>3</sub> (65%, m/v)和2 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%, m/v)分解样品。样品消解按以下5个步骤进行: (1) 5 min, 160 °C和80%功率(升温3 min); (2) 10 min, 220 °C和90%功率(升温5 min); (3-5) 5 min, 100 °C和10%功率(降温1 min)。得到的无色溶液用去离子水稀释到50 ml。对每个样品, 做3次独立的重复分析; 对于n个样品, 总共要做3n次分析。溶液分析包括空白, 空白包含与分解样品所采用的浓度相同的独立试剂, 并用与样品相同的方式制备。

### 2.5. 仪器和分析测量

样品的微波消解由微波消解仪完成, 微波发生器的最大输出为1450 W。

为了检查样品消解过程完成后的最终残留碳含量, 我们使用了采用完全温控并配备了1800线/mm光栅和可选真空泵的0.75 m Czerny-Turner单色器的ICP发射光谱仪Integra XL 2(GBC Scientific Equipment Pty. Ltd., Australia)。该仪器配备了GBC独特的可拆装石英炬管、玻璃旋流雾室和陶瓷V型槽雾化器。测试条件和发射谱线列在表1中。C浓度用0-50 mg/L C溶液的校正曲线来检测。溶液含有与样品制备所用的相同浓度的单独试剂。基于3 $\sigma$ 判据( $\sigma$ 是用相同分析过程对空白进行10次测量得到的标准偏差), 在193.025和247.857 nm波长的检出限分别是0.2和0.1 mg/L, 或者每克样品重量中的0.02和0.01 mg C。

OptiMass 8000 ICP-TOFMS仪器(GBC Scientific Equipment Pty Ltd., Australia)被用于本研究的全部过程。Sturgeon et al. (2000)给出了对这台仪器的详细描述, 它配有Ni采样锥和提取锥、配合70 ml温控(10 °C)旋流雾室和蠕动泵(12轮, 转速约为1 mL/min)使用的同心雾化器MicroMist。表1概括了仪器的设定状况。

表1 ICP-TOF-MS and ICP-OES的仪器操作状态

<b>ICP-TOF-MS</b>	
仪器	GBC Optimass8000
<b>ICP源</b>	
RF功率(27.12 MHz)	1200 W
等离子体气体流速	10 L/min
辅助气体流速	0.680 L/min
雾化器气体流速	0.800 L/min
<b>质谱仪</b>	
<b>离子光学</b>	
提取锥	-1250 V
采样锥	-1200 V
Z1极	-850 V
Y向平均极	-360 V
Y向偏转极	0V
Z向平均透镜	-1150 V
Z向偏转透镜	0V
透镜体	-190 V
<b>脉冲成形</b>	
注入器	-38 V
注入器偏压	0V
注入器栅极	0V
推出板	585 V
推出栅极	-445 V
白化器	200 V
谱图频率	33 kHz
反射腔	670 V
<b>检测器</b>	
倍增器增益	2800 V
离子门槛	8.4 mV
积分窗	自动
测量模式	脉冲计数/模拟
<b>ICP-OES</b>	
仪器	GBC Integra XL 2
RF频率	40.68 MHz
RF功率	1000 W
观察高度	6mm
气体	Ar 99.999%
等离子体气流	10 L/min
辅助气流	0.60 L/min
雾化器气流	0.65 L/min
样品提升速率	1.7 mL/min
光电倍增器电压	600 V
读数	峰值测定, 1s
背景校正	固定点
重复测量次数	5
内标	In I: 325.609 nm
观测方式	径向
发射谱线	247.856 nm (2级), 193.032 nm (3级)

仪器调整到最佳, 以实现在维持最佳分辨率和最少量的Ar-Ar和La/U的氧化物的情况下对 $^{139}\text{La}^+$ 和 $^{238}\text{U}^+$ 的最大计数响应。使用典型的操作条件, 对 $^{139}\text{La}^+$ 可以得到1100 cps/( $\mu\text{g/L}$ ) (积分质量峰)的灵敏度和1600 (FWHM半峰宽强度)的分辨率, 对 $^{238}\text{U}^+$ 可以得到2700 cps/( $\mu\text{g/L}$ ) (积分质量峰)的灵敏度和1700 (FWHM半峰宽强度)的分辨率。质量校正用 $^7\text{Li}^+$ ,  $^{114}\text{In}^+$  和  $^{238}\text{U}^+$ 完成。

Smartgate离子白化系统用于抛除不需要的离子, 设定在覆盖质量范围11.5–12.5 ( $^{12}\text{C}^+$ ), 14–25 ( $^{14}\text{N}^+$ ,  $^{16}\text{O}^+$ ,  $^{17}\text{OH}^+$ ,  $^{18}\text{H}_2\text{O}^+$ ,  $^{28}\text{N}_2^+$ ), 29–32.5 ( $^{30}\text{NO}^+$ ,  $^{32}\text{O}_2^+$ ,  $^{32}\text{S}^+$ ), 37.5–42 ( $^{40}\text{Ar}^+$ ,  $^{41}\text{ArH}^+$ ,  $^{80}\text{Ar}_2^+$ ), 55.5–57 ( $^{56}\text{ArO}^+$ ) amu, 以有效地消除以Ar、Ar相关离子和一些大量存在的基体元素为主的干扰离子, 与此同时, 实现了对一些低丰度基体元素的检测, 以便在定量分析某些元素过程中可能使用数学方法对干扰予以校正。

用针对在2.1节所看到的元素建立的校正曲线, 测量这些元素的浓度, 校正系数优于0.999。测量采用了峰面积模式、5 s数据采集时间和10次重复测量。为了补偿可能的仪器漂移和基体效应, 所有的样品和溶液都含有0.2  $\mu\text{g/L}$  Rh。

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 微波消解

因为微波消解是与分析要求和ICP-MS特性相关联的方法开发的关键一步(Cubadda et al., 2002), 启用了消解过程的持续优化, 主要目的是保证对不同的食物样品的微波消解都能在最简单和通用的状态下完成, 使用较少量的试剂就可以获得较高的分解效率, 以保证最小的样品污染和良好的检测能力。为了阻止干扰原子的形成, 单独使用HNO<sub>3</sub>或配合使用H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>对样品的分解状况进行测试, 而不使用H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和HCl。因为由于硝酸在200 °C具有相对较低的氧化能力, 脂肪、蛋白质和氨基酸的消解可能是不完全的, 有必要对这类样品加入硫酸和/或高氯酸(Korn et al., 2008), 尽管在高温高压下使用它们会带来诸多问题; 然而, 在温度高于200 °C时使用HNO<sub>3</sub>和H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>更接近绿色化学的原则(Anastas & Kirchhoff, 2002)。出于优化的考虑, 全程使用浓硝酸, 虽然根据绿色化学的趋势, 用稀硝酸消解有机物样品的替代方法此前已经报道过(Gonzalez et al., 2009), 因为该方法将减少试剂的使用量, 而且在样品测试之前不需要高倍数稀释等等。但是, 这个方法的效率极大地依赖于样品的化学特性, 而且对于像牛内脏这样的高脂肪样品, 稀酸溶液是无效的(Gonzalez et al., 2009)。微波程序的功率设定最初是基于生产厂家的推荐, 考虑到了样品的组成和尺寸、试剂的容量和容器的数目。然后, 对很多消解步骤进行了优化, 针对每一个单独的步骤, 优化了功率设定、升降温和保温时间, 还优化了消解试剂的体积和类别。消解过程的优化是对样品量在200-500 mg范围进行的。消解过程的效率通过ICP-OES监测最终碳残留的含量来检验。使用2.4节描述的步骤, 最复杂的牛肝脏样品中C的含量是2.40±0.04%(均值±标准偏差, n=3), 样品重量为0.5 g。对全奶粉, 在同样条件下测得的值是1.59±0.02%, 小麦粉是0.48±0.04%; 对其他考察的样品, 该值典型地低于2%。这些值都显著地低于此前不同作者所报告的在分解相似类型的样品过程中得到的结果(Gonzalez et al., 2009; Gouveia, Silva, Costa, Nogueira, & Nobrega, 2001)。较低的C含量还有利于提高检测能力, 因为低碳残留是和低检出限联系在一起的。

#### 3.2. 内标法

内标通常用于ICP-MS的定量测量, 对与等离子体相关的基体效应、系统漂移、进样速率的差别等起作用(Vanhaecke, Vanhoe, Dams, & Vandecasteele, 1992)。因为各种作用机理的主导程度依赖于所用的仪器和多种因素, 应该对各种内标元素进行试验, 以确定待测元素信号的由基体引起的变化可以得到正确的补偿(Cubadda, 2004)。考虑到内标和待测元素在质量和电离能方面的相似性, 这种相似性对内标补偿空间电荷效应的效果及其对电离起到抑制或增强作用是十分重要的(Cubadda, 2004), 各种元素, 包括<sup>45</sup>Sc, <sup>69</sup>Ga, <sup>71</sup>Ga, <sup>72</sup>Ge, <sup>89</sup>Y, <sup>90</sup>Zr, <sup>103</sup>Rh, <sup>115</sup>In和<sup>103</sup>Rh, 以前都被用于食品中的元素分析。原则上, 对于ICP-TOFMS测量, 所有标样都能加到样品中去; 但是, 太多种类的标样有潜在的污染风险。另外, 在样品中不能含有备选的内标元素, 这对于将该元素选作内标是另一个关键的因素。因为ICP-TOFMS的谱图能够让人看到1-260 amu内的全部质谱图, 这样就有了一个简单的方法去观察在待测的内标元素质量数处的背景值, 这有助于显示在样品中不存在待测的元素或者存在与内标元素有关的质谱干扰。为了这个目的, 我们对大量的各种类型的食物样品进行了分析和检验(参见图1)。我们发现, <sup>115</sup>In和<sup>103</sup>Rh可以用作检测各类食物样品的便利的内标元素。从图1可以看出, 特别明显地可以否定<sup>45</sup>Sc, <sup>69</sup>Ga和<sup>72</sup>Ge的使用, 因为在几种情况下, 在这几个元素的质量数, 产生了特别显著的信号, 这表明或者在样品中含有这些元素或者存在干扰。在软奶酪样品中的高含量Zr, 很有可能是由于在制作过程中使用的设备带进来的锆污染。最后, <sup>103</sup>Rh被选作内标元素, 因为这个元素有中等的质量数和电离势能, 而且在大多数样品类别中都没发现。

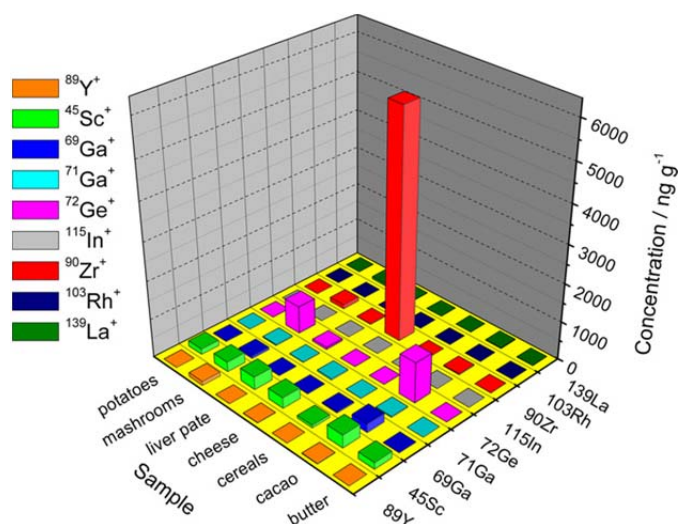


图1. 各种食品和饮料样品在单独同位素质量的一些可能内标元素的浓度

### 3.3. 质谱干扰研究

在分析食品基体时,含有Na, K, Ca, P, S, Cl, N和C的多原子种类经常对100 amu以下的元素构成干扰(Cubadda, 2004; Evans & Giglio, 1993)。为了检验OptiMass 8000面临的来自于食品基体主要成分的潜在的质谱干扰,并得到可能用到的校正方法所需要的定量数据,我们对所有被考察的元素质量(参见第2节)的背景信号数据进行了评价,所用的基体溶液包含25–1000 mg/L Na, K, Ca, Mg, Cl, C, S, P。来源于补充材料(Supplementary Material)的表S1概括了所有已发现的多原子干扰,同时还有在处理本研究所考虑的元素同位素的文献中报告的最可能的干扰。很明显,由Na, K, Ca, Mg, Cl, C, P和S引起的多原子干扰,或多或少地影响到Ti, V, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Ni, As, Se, Sr或Mo的检测,而对于 $m/z > 95$ 的同位素,没有发现多原子干扰。对照文献数据(Reed et al., 1994),我们在 $^{55}\text{Mn}^+$ ,  $^{46}\text{Ti}^+$ ,  $^{68}\text{Zn}^+$ 或 $^{72}\text{Ge}^+$ 的质量处没有发现显著的含硫类干扰。类似地,值得注意的是,在全部考察过程中使用HCl的情况下,在质量数75和77没有发现来自于 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ 和 $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$ 的同位素干扰,尽管这一事实经常在文献中被提到(Evans & Giglio, 1993; Reed et al., 1994)。然而,与表S1的数据相吻合,在质量数75和77存在来自于 $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}^+$ 和 $^{40}\text{Ca}^{37}\text{Cl}^+$ 的很强的干扰,即便是在最低的Cl浓度下。基于表S1提供的结果,可以表述为,多原子类产生错误信号,在很大程度上取决于基体离子的浓度,而这一浓度在不同的食品中差异十分显著。另外,全基体的影响更加重要。关于实际样品的分析,如果可能,更希望对恰当元素的大量同位素进行监测,而不是只选择用于分析的一个同位素。通过快速对比用不同的同位素所得到的结果,和/或通过对比同位素比率与天然丰度灵敏度,可以快速确认可能的干扰,继而在全部分析过程中可以很容易地对准确度进行控制。尽管ICP-TOFMS的使用在灵敏度方面不如碰撞池,但是在同位素比率方面该技术具有明显的优势(Barbaste et al., 2001)。由于同时抽取所有感兴趣的质量,这些分析可以在没有谱图偏移误差的情况下完成,而这种谱图偏移误差在顺序测量式的质谱仪中,作为在质谱扫描过程中样品浓度发生改变的结果,是很有可能发生的,而且这种误差还会导致受观察顺序影响的对同质荷比的相对丰度的误判(Ray & Hieftje, 2001)。在选择的食品饮料样品中测定的不同同位素比率的结果对比,如表2所示。很显然,在对牛奶和奶酪中的Ni做定量分析时,含Ca的多原子种类对 $^{60}\text{Ni}^+$ 形成了干扰。类似地,含Zr的多原子种类( $\text{ZrO}^+$ )在 $^{107}\text{Ag}^+$ 和 $^{108}\text{Pd}^+$ 处分析银和钯时分别扮演了重要的角色。因为 $^{107}\text{Ag}^+$ 不能用于这个样品的分析,尽管通常这个丰度最高的同位素应该比 $^{109}\text{Ag}^+$ 更应该被重视,因为它具有更好的检测特性(这与对其他类别选定食物样品的分析没有冲突)。在分析红酒样品的过程中 $^{52}\text{Cr}^+$ 质量的干扰,类似于在分析蜂蜜样品的过程中 $^{77}\text{Se}^+$ 质量的干扰,在表2的数据中也很明显。于是,对主要的基体干扰信号的监测,对于评价潜在的质谱干扰并用数学校正方程加以克服,就变得十分有效。因为对于每次重复测量读数,完整的质谱数据都被保存下来,校正可以进行回溯处理,甚至对于那些原先所没有考虑到的元素。在关注原子干扰的同时,我们一直规范地对单原子干扰予以关注和进行检验。例如在测定 $^{58}\text{Ni}^+$ 的时候,如果必要,对同位素 $^{58}\text{Fe}^+$ 的质谱重叠加以校正,把 $^{114}\text{Cd}^+$ 的信号从 $^{114}\text{Sn}^+$ 的干扰中提取出来等等(参见表4和表5)。

表2 在选定的无添加的食品和饮料样品及多元素标准溶液中测定的不同同位素比率的结果<sup>a</sup>比较

标样	牛奶	面粉	肝脏顶部	红酒	经处理的奶酪	蜂蜜	
10B/11B	0.2417 ± 0.007	0.2403 ± 0.009	0.2236 ± 0.006	0.2398 ± 0.009	0.2000 ± 0.0006	0.2303 ± 0.004	0.2121 ± 0.004
53Cr/52Cr	0.1056 ± 0.002	0.1100 ± 0.003	0.1029 ± 0.003	0.0968 ± 0.002	0.0721 ± 0.002	0.1032 ± 0.001	0.1113 ± 0.003
60Ni/58Ni	0.3207 ± 0.008	0.369 ± 0.009	0.3423 ± 0.004	0.3576 ± 0.004	0.3000 ± 0.005	0.4554 ± 0.008	0.3237 ± 0.003
65Cu/63Cu	0.4455 ± 0.009	0.4771 ± 0.008	0.4234 ± 0.004	0.3988 ± 0.004	0.4372 ± 0.004	0.4144 ± 0.006	0.4381 ± 0.008
68Zn/66Zn	0.6660 ± 0.006	0.6509 ± 0.008	0.6180 ± 0.005	0.6744 ± 0.006	0.6550 ± 0.008	0.6130 ± 0.005	0.6369 ± 0.006
82Se/78Se	0.2945 ± 0.014	0.2844 ± 0.017	0.2852 ± 0.019	0.3298 ± 0.016	0.2796 ± 0.013	0.2907 ± 0.018	0.2844 ± 0.012
77Se/82Se	0.8164 ± 0.024	0.8632 ± 0.044	0.7641 ± 0.039	0.8067 ± 0.051	0.8843 ± 0.036	0.8231 ± 0.046	0.9883 ± 0.046
86Sr/88Sr	0.1061 ± 0.002	0.1120 ± 0.004	0.0965 ± 0.002	0.0959 ± 0.0008	0.0970 ± 0.0004	0.0989 ± 0.002	0.1060 ± 0.002
91Zr/90Zr	0.2048 ± 0.002	0.2130 ± 0.005	0.2045 ± 0.003	0.2087 ± 0.004	0.2122 ± 0.004	0.1898 ± 0.0007	0.2087 ± 0.003
97Mo/98Mo	0.3749 ± 0.009	0.3930 ± 0.011	0.3746 ± 0.008	0.3819 ± 0.009	0.3920 ± 0.005	0.3829 ± 0.014	0.3800 ± 0.009
99Ru/101Ru	0.7396 ± 0.01	0.7361 ± 0.010	0.7396 ± 0.042	0.6933 ± 0.048	0.8183 ± 0.049	0.7684 ± 0.059	0.6848 ± 0.058
105Pd/108Pd	0.834 ± 0.008	0.8308 ± 0.010	0.8210 ± 0.016	0.8353 ± 0.020	0.8590 ± 0.017	0.6135 ± 0.013	0.8167 ± 0.009
109Ag/107Ag	0.9184 ± 0.008	0.9177 ± 0.024	0.9206 ± 0.010	0.9246 ± 0.007	0.9232 ± 0.004	0.8278 ± 0.038	0.9211 ± 0.013
111Cd/114Cd	0.4111 ± 0.009	0.4155 ± 0.012	0.4046 ± 0.014	0.4187 ± 0.014	0.4112 ± 0.016	0.4176 ± 0.011	0.4129 ± 0.012
119Sn/118Sn	0.3293 ± 0.007	0.3188 ± 0.003	0.3586 ± 0.009	0.3587 ± 0.009	0.3525 ± 0.009	0.3541 ± 0.008	0.3533 ± 0.008
123Sb/121Sb	0.7484 ± 0.011	0.7437 ± 0.037	0.7714 ± 0.015	0.7641 ± 0.023	0.7606 ± 0.016	0.7732 ± 0.014	0.7635 ± 0.016
125Te/126Te	0.3755 ± 0.009	0.3922 ± 0.024	0.3899 ± 0.020	0.3746 ± 0.017	0.3826 ± 0.026	0.3785 ± 0.021	0.3729 ± 0.018
137Ba/138Ba	0.1533 ± 0.006	0.1550 ± 0.009	0.1434 ± 0.002	0.1481 ± 0.003	0.1346 ± 0.002	0.1470 ± 0.002	0.1508 ± 0.003
143Nd/146Nd	0.6946 ± 0.016	0.6883 ± 0.014	0.7054 ± 0.016	0.7044 ± 0.008	0.7097 ± 0.011	0.7017 ± 0.008	0.7020 ± 0.014
148Sm/147Sm	0.9251 ± 0.015	0.9100 ± 0.040	0.925 ± 0.030	0.9178 ± 0.029	0.9154 ± 0.049	0.9080 ± 0.031	0.9247 ± 0.030
151Eu/153Eu	0.8966 ± 0.009	0.8810 ± 0.020	0.8946 ± 0.019	0.9002 ± 0.016	0.8870 ± 0.020	0.9031 ± 0.017	0.8955 ± 0.025
173Yb/172Yb	0.7386 ± 0.018	0.7343 ± 0.027	0.7362 ± 0.019	0.7430 ± 0.029	0.7576 ± 0.030	0.7477 ± 0.027	0.7376 ± 0.021
178Hf/180Hf	0.7686 ± 0.011	0.7425 ± 0.011	0.7630 ± 0.007	0.7673 ± 0.009	0.7748 ± 0.007	0.7622 ± 0.008	0.7659 ± 0.007
194Pt/195Pt	0.9720 ± 0.011	0.9867 ± 0.030	0.9744 ± 0.009	0.9744 ± 0.017	0.9708 ± 0.018	0.9772 ± 0.027	0.9700 ± 0.015
200Hg/202Hg	0.7670 ± 0.010	0.7894 ± 0.055	0.7703 ± 0.022	0.7737 ± 0.025	0.8082 ± 0.020	0.7839 ± 0.022	0.7718 ± 0.028
205Tl/203Tl	0.3960 ± 0.012	0.3879 ± 0.016	0.3923 ± 0.007	0.3999 ± 0.005	0.4070 ± 0.004	0.3992 ± 0.006	0.3920 ± 0.005
206Pb/208Pb	0.4510 ± 0.006	0.4580 ± 0.009	0.4523 ± 0.005	0.4570 ± 0.004	0.4374 ± 0.007	0.4600 ± 0.007	0.4547 ± 0.004
235U/238U	$3.55 \times 10^{-3} \pm 7 \times 10^{-5}$	$3.87 \times 10^{-3} \pm 3 \times 10^{-4}$	$3.50 \times 10^{-3} \pm 2 \times 10^{-4}$	$3.67 \times 10^{-3} \pm 2 \times 10^{-4}$	$3.64 \times 10^{-3} \pm 2 \times 10^{-4}$	$3.38 \times 10^{-3} \pm 3 \times 10^{-4}$	$3.32 \times 10^{-3} \pm 2 \times 10^{-4}$

<sup>a</sup> 均值±标准偏差 (n = 10)。

<sup>b</sup> 1 μg/L B, Cr, Ni, Cu, Se, Sr, Zr, Mo, Ru, Pd, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Ba, Pt, Hg, Tl, Pb, U, Nd, Hf; 0.2 μg/L Yb, Sm, Eu; 50 μg/L Zn。

### 3.4. 分析性能

#### 3.4.1. 检出限和灵敏度

方法检出限(method limits of detection, LODs)和方法定量限(method limits of quantification, LOQs),以10次连续测量空白所得到的信号的标准偏差的3倍和/或10倍来评价,该信号要除以校正曲线的斜率且考虑样品制备步



	CSRM 12-02-01 Bovine liver	495 ± 28	491 ± 48 <sup>f</sup>	99	4.88	-0.08
<sup>55</sup> Mn	NIST-RM-8435 Whole milk powder	0.17 ± 0.05	0.15 ± 0.03	88	10.5	-0.67
	CSRM 12-2-04 Wheat bread flour	22.6 ± 1.1	23.5 ± 0.5	104	1.06	1.80
	GBW-CRM-08503 Wheat flour	19.6 ± 2.0	19.7 ± 0.5	101	1.38	0.20
	BCR-RM-185R Bovine Liver	11.07 ± 0.29	11.2 ± 0.96	101	4.26	0.14
	CSRM 12-02-01 Bovine liver	7.6 ± 0.5	7.9 ± 0.5	104	3.13	0.60
	CSRM 12-2-03 Lucerne	34.2 ± 1.15	34.1 ± 0.6	99.7	0.81	-0.17
	BCR-RM-184 Bovine muscle	334 ± 28 <sup>c</sup>	356 ± 39 <sup>c</sup>	107	5.42	0.56
<sup>58</sup> Ni	CSRM 12-2-03 Lucerne	2.54 ± 0.18	2.71 ± 0.09	107	1.67	1.89
<sup>59</sup> Co	CSRM 12-02-01 Bovine liver	0.37 ± 0.03	0.38 ± 0.03	103	4.16	0.33
	CSRM 12-2-03 Lucerne	193 ± 18.5 <sup>c</sup>	191 ± 16 <sup>c</sup>	99	4.19	-0.13
<sup>65</sup> Cu	NIST-RM-8435 Whole milk powder	0.46 ± 0.08	0.40 ± 0.04	87	4.95	-1.50
	BCR-RM-150 Spiked Skim Milk	2.23 ± 0.089	1.91 ± 0.2	86	3.48	-1.60
	CSRM 12-2-04 Wheat bread flour	2.77 ± 0.03	2.6 ± 0.2	94	4.10	-0.85
	GBW-CRM-08503 Wheat flour	4.4 ± 0.62	4.5 ± 0.4	102	4.60	0.25
	BCR-RM-185R Bovine Liver	277 ± 5	282 ± 10	102	1.82	0.50
	CSRM 12-02-01 Bovine liver	26.3 ± 1.6	25.0 ± 1.8	95	3.62	-0.72
	CSRM 12-2-03 Lucerne	11.7 ± 0.75	10.6 ± 0.8	91	3.74	-1.38
	BCR-RM-184 Bovine muscle	2.36 ± 0.06 <sup>c</sup>	2.47 ± 0.27	105	5.52	0.41
<sup>66</sup> Zn	NIST-RM-8435 Whole milk powder	28 ± 3.1	30 ± 3.1	107	5.13	0.65
	CSRM 12-2-04 Wheat bread flour	17.9 ± 0.75	16 ± 1.4	89	4.31	-1.36
	GBW-CRM-08503 Wheat flour	22.7 ± 4.0	20 ± 2.3	88	5.70	-1.17
<sup>66</sup> Zn	BCR-RM-185R Bovine Liver	138.6 ± 2.1	120 ± 35	87	14.4	-0.53
	CSRM 12-02-01 Bovine liver	162 ± 6	145 ± 11	89	3.64	-1.55
	BCR-RM-184 Bovine muscle	166 ± 3	150 ± 14	90	4.59	-1.14
<sup>75</sup> As	CSRM 12-2-04 Wheat bread flour	17 ± 4.6 <sup>c</sup>	<LOD	108 <sup>d</sup>	3.09	
	GBW-CRM-08503 Wheat flour	0.22 ± 0.04	0.19 ± 0.02	86	5.26	-1.50
	BCR-RM-185R Bovine Liver	33 ± 2.9 <sup>c</sup>	32 ± 5 <sup>c</sup>	97	7.10	-0.20
	CSRM 12-02-01 Bovine liver	0.11 (0.094; 0.126)	0.09 ± 0.012	107 <sup>d</sup>	6.69	-1.67
	CSRM 12-2-03 Lucerne	262 ± 20 <sup>c</sup>	237 ± 40 <sup>c,f</sup>	90	8.38	-0.63
<sup>82</sup> Se	NIST-RM-8435 Whole milk powder	0.13 ± 0.01	0.11 ± 0.02 <sup>f</sup>	85	7.51	-1.00
	BCR-RM-185R Bovine Liver	1680 ± 140 <sup>c</sup>	1700 ± 190 <sup>c,f</sup>	101	5.54	0.11
	CSRM 12-02-01 Bovine liver	0.325 ± 0.014	0.31 ± 0.05 <sup>f</sup>	95	7.98	-0.30
	BCR-RM-184 Bovine muscle	183 ± 12 <sup>c</sup>	190 ± 27 <sup>c,f</sup>	104	7.05	0.26
<sup>85</sup> Rb	CSRM 12-2-03 Lucerne	16.1 ± 2.2	17.2 ± 1.2	107	3.38	0.92
	CSRM 12-02-01 Bovine liver	16.0 ± 2.7	17.0 ± 1.2	106	3.58	0.83
<sup>88</sup> Sr	NIST-RM-8435 Whole milk powder	4.35 ± 0.48	4.1 ± 0.5	94	5.93	-0.50
	CSRM 12-2-04 Wheat bread flour	1.53 ± 0.16	1.52 ± 0.11	99	3.70	-0.09
	CSRM 12-2-03 Lucerne	274 ± 9.5	250 ± 18	91	3.63	-1.33
<sup>98</sup> Mo	NIST-RM-8435 Whole milk powder	0.29 ± 0.13	0.30 ± 0.02	103	3.07	0.50
	CSRM 12-02-01 Bovine liver	3.5 ± 0.6	3.8 ± 0.4	109	4.85	0.75
<sup>107</sup> Ag	CSRM 12-02-01 Bovine liver	0.29 (0.26; 0.32)	0.38 ± 0.06	109 <sup>d</sup>	8.34	1.50
<sup>114</sup> Cd	BCR-RM-150 Spiked Skim Milk	21.8 ± 1.4 <sup>c</sup>	18.6 ± 2.6 <sup>c</sup>	85	7.00	-1.23
	CSRM 12-2-04 Wheat bread flour	41.5 ± 3.2 <sup>c</sup>	37 ± 3.4 <sup>c</sup>	89	4.55	-1.32
	GBW-CRM-08503 Wheat flour	31 ± 4 <sup>c</sup>	34 ± 6 <sup>c</sup>	110	8.80	0.50
	BCR-RM-185R Bovine Liver	544 ± 17 <sup>c</sup>	525 ± 75 <sup>c</sup>	97	7.15	-0.25
	CSRM 12-2-03 Lucerne	136 ± 6.5 <sup>c</sup>	120 ± 17 <sup>c</sup>	88	7.13	-0.94
	BCR-RM-184 Bovine muscle	13 ± 2 <sup>c</sup>	11 ± 2.6 <sup>c</sup>	85	11.6	-0.77
	CSRM 12-02-01 Bovine liver	0.48 ± 0.03	0.42 ± 0.05	88	5.46	-1.20
<sup>138</sup> Ba	NIST-RM-8435 Whole milk powder	0.58 ± 0.23	0.60 ± 0.06	103	4.92	0.33
	CSRM 12-2-03 Lucerne	23.4 ± 2.1	24.8 ± 0.8	106	1.61	1.75
<sup>202</sup> Hg	BCR-RM-150 Spiked Skim Milk	9.4 ± 1.7 <sup>c</sup>	8.6 ± 1.7 <sup>c</sup>	91	10.0	-0.47
	CSRM 12-2-04 Wheat bread flour	2.72 ± 1.2 <sup>c</sup>	<LOD	103	3.00	
	BCR-RM-184 Bovine muscle	2.6 ± 0.6 <sup>c</sup>	<LOD	108	8.81	
	CSRM 12-02-01 Bovine liver	0.37 ± 0.02	0.35 ± 0.03	95	4.81	-0.67
<sup>208</sup> Pb	NIST-RM-8435 Whole milk powder	0.11 ± 0.05	0.10 ± 0.01	91	6.57	-1.00
	BCR-RM-150 Spiked Skim Milk	1 ± 0.04	0.94 ± 0.07	94	3.72	-0.86
	CSRM 12-2-04 Wheat bread flour	41.4 ± 7.8 <sup>c</sup>	43 ± 4 <sup>c</sup>	104	4.40	0.40
	BCR-RM-184 Bovine muscle	239 ± 11 <sup>c</sup>	236 ± 29 <sup>c</sup>	99	6.09	-0.10
	GBW-CRM-08503 Wheat flour	0.35 ± 0.16	0.30 ± 0.03	86	5.00	-1.67
	BCR-RM-185R Bovine Liver	172 ± 9 <sup>c</sup>	190 ± 12 <sup>c</sup>	110	3.13	1.50
	CSRM 12-02-01 Bovine liver	0.71 ± 0.08	0.71 ± 0.06	100	4.10	0.00
	CSRM 12-2-03 Lucerne	1.84 ± 0.17	1.67 ± 0.13	91	3.99	-1.31

<sup>a</sup> 均值 ± 2倍标准偏差(S.D.) (n = 3)

<sup>b</sup> 回收率(Recovery) (%) = (实测值/标称值)-100

<sup>c</sup> ng/g

<sup>d</sup> 添加试剂回收率(Spike recovery)

<sup>e</sup> %.

<sup>f</sup> 使用校正方程:  $^{46}\text{Ti}^+ = m46 - \text{CF} \times m44$  (校正因子CF等于由不同浓度的纯Ca溶液测得的在质量数46( $^{46}\text{Ca}^+$ )和44( $^{44}\text{Ca}^+$ )处的信号比率。

$^{82}\text{Se}^+ = m82 - 1.008696 - m83$ ;  $^{54}\text{Fe}^+ = m54 - 0.028226 - m52$ ;  $^{58}\text{Ni}^+ = m58 - 0.04825 - m54$ ;  $^{114}\text{Cd}^+ = m114 - 0.026826 - m118$ .

表5 选定的食品控制标样中实测浓度和标注浓度的比较及当天变量相关系数, 添加试剂回收率

待测元素	参考样品	标注值 (mg/kg)	实测值 <sup>a</sup> (mg/kg)	R <sup>b</sup> (%)	VC (%)
<sup>7</sup> Li	CSRM 12-2-04 Wheat bread flour	20 <sup>c</sup>	31 ± 9 <sup>c</sup>	96	14.9
<sup>9</sup> Be	CSRM 12-2-04 Wheat bread flour	<10 <sup>c</sup>	4.0 ± 0.6 <sup>c</sup>	108	7.80
	CSRM 12-2-03 Lucerne	30	29.5 ± 2.2	100	3.75
<sup>11</sup> B	CSRM 12-2-04 Wheat bread flour	<0.5	0.43 ± 0.03	107	3.20
	CSRM 12-2-03 Lucerne	30	29.5 ± 2.2	100	3.75
<sup>26</sup> Mg	BCR-RM-184 Bovine muscle	1020	1050 ± 128	105	6.08
<sup>27</sup> Al	CSRM 12-2-04 Wheat bread flour	3	1.4 ± 0.2	95	7.14
	CSRM 12-2-03 Lucerne	330	375 ± 26	94	3.45
<sup>44</sup> Ca	BCR-RM-184 Bovine muscle	150	170 ± 20	108	5.81
<sup>45</sup> Sc	CSRM 12-2-04 Wheat bread flour	1 <sup>c</sup>	0.32 ± 0.05 <sup>c</sup>	91	8.30
	CSRM 12-2-03 Lucerne	100 <sup>c</sup>	123 ± 3 <sup>c</sup>	94	1.05
<sup>46</sup> Ti	NIST-RM-8435 Whole milk powder	4.0	3.2 ± 0.4 <sup>d</sup>	102	5.76
	CSRM 12-2-04 Wheat bread flour	20	21.3 ± 2.3	107	5.40
	CSRM 12-2-03 Lucerne	45	42.4 ± 2.5	102	3.00

<sup>51</sup> V	CSRM 12-2-04 Wheat bread flour	100 <sup>e</sup>	49 ± 3.5 <sup>e</sup>	90	3.60
	BCR-RM-184 Bovine muscle	76 <sup>c</sup>	75 ± 3 <sup>c</sup>	85	1.82
<sup>52</sup> Cr	NIST-RM-8435 Whole milk powder	0.5	0.30 ± 0.03	95	4.66
	CSRM 12-2-03 Lucerne	900 <sup>e</sup>	980 ± 80 <sup>e</sup>	87	4.10
	BCR-RM-184 Bovine muscle	76–153 <sup>c</sup>	122 ± 6 <sup>c</sup>	85	2.45
	CSRM 12-02-01 Bovine liver	0.044	0.065 ± 0.004	85	3.14
<sup>58</sup> Ni	NIST-RM-8435 Whole milk powder	10 <sup>f</sup>	<LOD	102	4.14
	BCR-RM-150 Spiked Skim Milk	0.0615	0.091 ± 0.005	92	2.64
	CSRM 12-2-04 Wheat bread flour	0.3	0.39 ± 0.01	96	1.30
	BCR-RM-184 Bovine muscle	270 <sup>f</sup>	200 ± 22 <sup>f</sup>	97	5.53
<sup>59</sup> Co	NIST-RM-8435 Whole milk powder	3 <sup>c</sup>	4.2 ± 0.7 <sup>e</sup>	94	8.38
	CSRM 12-2-04 Wheat bread flour	25 <sup>c</sup>	18 ± 5 <sup>c</sup>	90	13.9
<sup>75</sup> As	NIST-RM-8435 Whole milk powder	1 <sup>c</sup>	<LOD	103	7.38
	BCR-RM-184 Bovine muscle	22.9–42.2 <sup>c</sup>	37 ± 11 <sup>c</sup>	107	14.9
<sup>82</sup> Se	BCR-RM-150 Spiked Skim Milk	0.127	0.13 ± 0.02 <sup>d</sup>	96	6.54
	CSRM 12-2-04 Wheat bread flour	40 <sup>f</sup>	<LOD	107	5.78
	GBW-CRM-08503 Wheat flour	0.1	0.15 ± 0.03 <sup>d</sup>	100	10.0
	CSRM 12-2-03 Lucerne	50 <sup>f</sup>	<LOD	105	6.00
<sup>85</sup> Rb	NIST-RM-8435 Whole milk powder	16	16 ± 1.6	100	5.04
	CSRM 12-2-04 Wheat bread flour	1.5	1.57 ± 0.14	105	4.50
<sup>88</sup> Sr	CSRM 12-02-01 Bovine liver	0.83	0.53 ± 0.03	85	2.70
<sup>98</sup> Mo	CSRM 12-2-04 Wheat bread flour	0.2	0.20 ± 0.02	93	5.50
	CSRM 12-2-03 Lucerne	200 <sup>f</sup>	150 ± 22 <sup>e</sup>	95	7.17
<sup>114</sup> Cd	NIST-RM-8435 Whole milk powder	0.2 <sup>e</sup>	<LOD	100	4.00
<sup>118</sup> Sn	CSRM 12-2-04 Wheat bread flour	3	3.1 ± 0.9	102	14.4
	CSRM 12-2-03 Lucerne	6	6.0 ± 0.6	91	5.04
	CSRM 12-02-01 Bovine liver	0.53	0.47 ± 0.05	91	5.58
<sup>121</sup> Sb	CSRM 12-2-04 Wheat bread flour	<100 <sup>e</sup>	56 ± 12 <sup>e</sup>	100	10.8
	CSRM 12-2-03 Lucerne	80 <sup>f</sup>	50 ± 8.5 <sup>e</sup>	90	8.50
	CSRM 12-02-01 Bovine liver	0.033	0.027 ± 0.005	90	9.04
<sup>133</sup> Cs	CSRM 12-2-04 Wheat bread flour	5 <sup>c</sup>	2.9 ± 0.6 <sup>e</sup>	100	10.0
	CSRM 12-2-03 Lucerne	90 <sup>f</sup>	84 ± 11 <sup>c</sup>	100	6.73
	CSRM 12-02-01 Bovine liver	0.047	0.032 ± 0.006	95	9.15
<sup>138</sup> Ba	CSRM 12-2-04 Wheat bread flour	1.5	1.37 ± 0.02	98	0.80
<sup>139</sup> La	CSRM 12-2-03 Lucerne	940 <sup>f</sup>	840 ± 70 <sup>e</sup>	93	4.18
	CSRM 12-02-01 Bovine liver	0.07	0.070 ± 0.012	85	8.92
<sup>140</sup> Ce	CSRM 12-2-03 Lucerne	1	0.81 ± 0.06	98	3.44
<sup>147</sup> Sm	CSRM 12-2-03 Lucerne	140 <sup>e</sup>	130 ± 22 <sup>e</sup>	95	8.26
<sup>151</sup> Eu	CSRM 12-2-03 Lucerne	30 <sup>f</sup>	34 ± 5 <sup>c</sup>	92	7.38
<sup>159</sup> Tb	CSRM 12-2-03 Lucerne	20 <sup>f</sup>	16 ± 3 <sup>c</sup>	90	9.20
<sup>161</sup> Dy	CSRM 12-2-03 Lucerne	90 <sup>f</sup>	80 ± 8 <sup>c</sup>	96	4.72
<sup>175</sup> Lu	CSRM 12-2-03 Lucerne	5 <sup>c</sup>	4.1 ± 0.8 <sup>e</sup>	93	9.69
<sup>178</sup> Hf	CSRM 12-2-03 Lucerne	100 <sup>f</sup>	78 ± 21 <sup>c</sup>	94	13.7
<sup>183</sup> W	NIST-RM-8435 Whole milk powder	2 <sup>c</sup>	1.4 ± 0.2 <sup>e</sup>	92	7.31
<sup>205</sup> Tl	BCR-RM-150 Spiked Skim Milk	1 <sup>c</sup>	0.91 ± 0.21 <sup>c</sup>	94	11.3
	CSRM 12-2-03 Lucerne	<1	0.011 ± 0.002	91	9.94
	CSRM 12-2-04 Wheat bread flour	<50 <sup>f</sup>	<LOD	90	1.00
<sup>232</sup> Th	CSRM 12-2-03 Lucerne	110 <sup>f</sup>	107 ± 6.4 <sup>e</sup>	101	3.01

<sup>a</sup>均值 ± 2倍标准偏差(S.D.) (n = 3)

<sup>b</sup>添加试剂回收率(Spike recovery)

<sup>c</sup> ng/g.

<sup>d</sup>使用校正方程: <sup>46</sup>Ti<sup>+</sup> = m46 - CF x m44 (校正因子CF等于由不同浓度的纯Ca溶液测得的在质量数46(<sup>46</sup>Ca)和44(<sup>44</sup>Ca)处的信号比率。

<sup>82</sup>Se<sup>+</sup> = m82 - 1.008696 - m83; <sup>54</sup>Fe<sup>+</sup> = m54 - 0.028226 - m52; <sup>58</sup>Ni<sup>+</sup> = m58 - 0.04825 - m54; <sup>114</sup>Cd<sup>+</sup> = m114 - 0.026826 - m118.

准确度通过真确性和精度来评估的(参见表4和表5), 在本研究中, 采用不同的方法对真确性做出评估。第一种方法是使用成对样品的t-测试法。第二种方法包含回收率的计算, 回收率通过比较参考物质的标定值来评估。回收率反映了用下式计算出来的误差(%):  $R = (\text{实测浓度} / \text{认证浓度}) \times 100$ 。第三种评估真确性的方法是计算表示与标定值及标准偏差有关的性能的z-分值 (Thompson, Ellison, & Wood, 2006), z-分值的计算如下:  $z\text{-分值} = (\text{实测浓度} - \text{认证浓度}) / \text{实测浓度的平均结果的标准偏差}$ 。z-分可以这样来解释: z-分小于等于2是令人满意的, 大于2但小于3是有疑问的, 大于等于3是不能令人满意的。对于只有元素在参考样品中的标明值而没有认定值可用的情况, 真确性通过添加试剂回收率来评估(参见表5)。因为待测元素及其在不同食品组中构成水平的很大差异通常会造成本食品的多元素分析的潜在干扰, 这可能对某一种基体具有负面作用但对另一种基体却没有(Cubadda, 2004), 准确度通过对不同数目的添加了试剂的食品饮料样品得到的分析回收率来做附加验证(参见表S2, Supplementary Material)。另外, 这一方法也能对校正样品中未包含元素的测量进行精度验证。不幸的是, 现在还没有针对全部食物类型和全部元素的参考物质可用。

在各种情况下, 简单的校正方法被用于定量测量, 得到的结果用内标来评估。内标校正通常可以得到更好的数值(85–115%), 特别是当分析低浓度的实际样品时。从表4给出的数据可以明显看出, 使用已经描述的方法可以得到标定值和实测值的完好吻合; 通过在0.05显著度水平下的成对t-试验, 在结果之间没有检测到统计学意义上的显著差异。小于等于2的z-分值及在参考样品目标值的85–115%以内(见表4)和在添加试剂的样品的85–110%以内(见表5和表S2)的可接受的回收率都确认了结果是令人满意的。从表4和表5的数据可以看出, 对V, As, Se, Cr, Zn, Ni, Co和Cu也能得到准确的结果, 而这些元素在使用四极杆质量分析器进行分析时已知是有麻烦的(Evans & Giglio, 1993)。在这些环境下, 没必要使用数学校正方程, 这对精度有积极的影响。因为TOF质量分析器的分辨率不足以从Ni、Cu、Co等元素的信号中将干扰信号去除, 我们推测一个想得到的去除干扰信号的原因是质谱仪的离子光学和加速区的结构同时起到碰撞池的作用。然而, 微波消解在减少干扰方面起到重要的作用, 比如, 来自含C类的干扰或者来自不同氯化物的干扰, 通过使用较少的有干扰作用的HCl将其转化成合适的硝酸盐, 来去除氯化物的干扰。对大多数元素, 都有更多的无干扰同位素可用; 这样, 测量精度同样可以通过精确的同位素比率测试来确认。同位素比率用“均值 ± 对表2中不同食品饮料样品10次连续测量的标准偏差”表示。表2给出的同位素比率测量结果显示, 在5 s这么短的数据采集周期内得到的精度典型地优于5%。



方法精度通过比较同一天的数据来评估;为了这一目的,对控制物质在同一天内、在每一个样品种类内做3次重复测量,每种溶液都要做10次重复分析。RSD值典型地低于15%,这表明方法的精度是令人满意的。本研究的结果在表4和表5中给出。

### 3.4.3. 样品分析产率

在本研究采用的测试条件下(见表1),测量每个样品中所有感兴趣的同位素的时间约为1 min,包括10次重复测量和连续样品之间的清洗。这样,60个样品的多元素分析可以在1小时内完成。微波消解每小时可以处理8个样品(8容器转子),包括称重、传输和稀释消解液,这成为整个分析步骤中限制整体速度的一步。

## 4. 结论

基于报告的结果,可以表述:ICP-*oa*-TOFMS方法是一种快速、强大、灵活而且完全可跟踪的食品分析技术,该技术可以提供很高的样品分析产率,并可以覆盖从很低水平(ppb)到相对高水平(百分含量)的很宽的浓度范围。用简单的校正方法就可以完成所有感兴趣的元素和同位素的准确而快速的分析,即便对一些传统的四极杆仪器难以检测的元素(如As, Se, Zn, Ni, Cu, Co等),也不在话下。如果要分析这些元素,必须采用碰撞/反应池或分离/预浓缩方法以便把干扰控制在可接受的范围内,或者必须采用昂贵的高分辨仪器,以前有人对其定量分析做过报道。一个成套的彻底优化的样品消解步骤是得到准确结果的不可或缺的部分。因为仪器以同时测量的方式工作,而且每个同位素的值都能经由同位素比率和天然丰度灵敏度的快速比较而得到,这样就可以快速确定每个可能的干扰,进而在全部分析步骤中很容易地对准确度进行控制。对主要基体元素的同时检测,还可以使用最恰当的校正方程来克服所有潜在的干扰,这对得到准确结果是所必需的。

## 致谢

Financial support from the Ministry of Education, Youth and Sports of Czech Republic (Project No. 0021627502) is gratefully acknowledged.

## 附录A. 补充数据

本文用到的补充数据可以通过登录doi:10.1016/j.foodchem.2011.05.047 在线获得。

## 参考文献

1. Anastas, P. T., & Kirchhoff, M. M. (2002). Origins, current status, and future challenges of green chemistry. *Accounts of Chemical Research*, 35, 686–694.
2. Barbaste, M., Halicz, L., Galy, A., Medina, B., Emteborg, H., Adams, F. C., et al. (2001). Evaluation of the accuracy of the determination of lead isotope ratios in wine by ICP MS using quadrupole, multicollector magnetic sector and time-of-flight analyzers. *Talanta*, 54, 307–317.
3. Capar, S. G., Mindak, W. R., & Cheng, J. (2007). Analysis of food for toxic elements. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 389, 159–169.
4. Cubadda, F. (2004). Inductively coupled plasma–mass spectrometry for the determination of elements and elemental species in food: A review. *Journal of AOAC International*, 87, 173–204.
5. Cubadda, F., & Raggi, A. (2005). Determination of cadmium, lead, iron, nickel and chromium in selected food matrices by plasma spectrometric techniques. *Microchemical Journal*, 79, 91–96.
6. Cubadda, F., Raggi, A., & Coni, E. (2006). Element fingerprinting of marine organisms by dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 384, 887–896.
7. Cubadda, F., Raggi, A., Testoni, A., & Zanasi, F. (2002). Multielemental analysis of food and agricultural matrixes by inductively coupled plasma–mass spectrometry. *Journal of AOAC International*, 85, 113–121.
8. D'Ilio, S., Petrucci, F., D'Amato, M., DiGregorio, M., Senofonte, O., & Violante, N. (2008). Method validation for determination of arsenic, cadmium, chromium and lead in milk by means of dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 624, 59–67.
9. Dressler, V. L., Pozebon, D., & Curtius, A. J. (1998). Determination of heavy metals by inductively coupled plasma mass spectrometry after on-line separation and
10. preconcentration. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 53, 1527–1539.

11. Dufailly, V., Noel, L., & Guerin, T. (2006). Determination of chromium, iron and selenium in foodstuffs of animal origin by collision cell technology, inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), after closed vessel microwave digestion. *Analytica Chimica Acta*, 565, 214–221.
12. Emons, H., Held, A., & Ulberth, F. (2006). Reference materials as crucial tools for quality assurance and control in food analysis. *Pure and Applied Chemistry*, 78, 135–143.
13. Evans, E. H., & Giglio, J. J. (1993). Interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry: A review. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 8, 1–18.
14. Frazzoli, C., Cammarone, R., & Caroli, S. (2007). Investigation of palladium and platinum levels in food by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry. *Food Additives and Contaminants*, 24, 546–552.
15. Galgano, F., Favati, F., Caruso, M., Scarpa, T., & Palma, A. (2008). Analysis of trace elements in southern Italian wines and their classification according to provenance. *LWT – Food Science and Technology*, 41, 1808–1815
16. Gonzalez, M. H., Souza, G. B., Oliveira, R. V., Forato, L. A., Nobrega, J. A., & Nogueira, A. R. A. (2009). Microwave-assisted digestion procedures for biological samples with diluted nitric acid: Identification of reaction products. *Talanta*, 79, 396–401.
17. Gouveia, S. T., Silva, F. V., Costa, L. M., Nogueira, A. R. A., & Nobrega, J. A. (2001). Determination of residual carbon by inductively-coupled plasma optical emission spectrometry with axial and radial view configurations. *Analytica Chimica Acta*, 445, 269–275.
18. Joebstl, D., Bandoniene, D., Meisel, T., & Chatzistathis, S. (2010). Identification of the geographical origin of pumpkin seed oil by the use of rare earth elements and discriminant analysis. *Food Chemistry*, 123, 1303–1309.
19. Kelly, S., Heaton, K., & Hoogewerff, J. (2005). Tracing the geographical origin of food: The application of multi-element and multi-isotope analysis. *Trends in Food Science and Technology*, 16, 555–567.
20. Korn, M. D. A., Morte, E. S. D., dos Santos, D. C. M. B., Castro, J. T., Barbosa, J. T. P., Teixeira, A. P., et al. (2008). Sample preparation for the determination of metals in food samples using spectroanalytical methods – A review. *Applied Spectroscopy Reviews*, 43, 67–92.
21. Lo Feudo, G., Naccarato, A., Sindona, G., & Tagarelli, A. (2010). Investigating the origin of tomatoes and triple concentrated tomato pastes through multielement determination by inductively coupled plasma mass spectrometry and statistical analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58, 3801–3807.
22. Nardi, E. P., Evangelista, F. S., Tormen, L., SaintPierre, T. D., Curtius, A. J., de Souza, S. S., et al. (2009). The use of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICPMS) for the determination of toxic and essential elements in different types of food samples. *Food Chemistry*, 112, 727–732.
23. Noel, L., Dufailly, V., Lemahieu, N., Vastel, C., & Guerin, T. (2005). Simultaneous analysis of cadmium, lead, mercury, and arsenic content in foodstuffs of animal origin by inductively coupled plasma/mass spectrometry after closed vessel microwave digestion: Method validation. *Journal of AOAC International*, 88, 1811–1821.
24. Ray, S. J., & Hieftje, G. M. (2001). Mass analyzers for inductively coupled plasma time of flight mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 16, 1206–1216.
25. Reed, N. M., Cairns, R. O., Hutton, R. C., & Takaku, Y. (1994). Characterization of polyatomic ion interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry using a high resolution mass spectrometer. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 9, 881–896.
26. Riondato, J., Vanhaecke, F., Moens, L., & Dams, R. (2001). Determination of rare earth elements in environmental matrices by sector-field inductively coupled plasma mass spectrometry. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 370, 544–552.
27. Martino, F. A. R., Sanchez, M. L. F., & Sanz-Medel, A. (2001). The potential of double focusing-ICP-MS for studying elemental distribution patterns in whole milk, skimmed milk and milk whey of different milks. *Analytica Chimica Acta*, 442, 191–200.
28. Spalla, S., Baffi, C., Barbante, C., Turreta, C., Cozzi, G., Beone, G. M., et al. (2009). Determination of rare earth elements in tomato plants by inductively coupled plasma mass spectrometry techniques. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 23, 3285–3292.
29. Sturgeon, R. E., Lam, J. W. H., & Saint, A. (2000). Analytical characteristics of a commercial ICP orthogonal acceleration time-of-flight mass spectrometer (ICPTOFMS). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 15, 607–616.
30. Thompson, M., Ellison, S. L. R., & Wood, R. (2006). The international harmonized protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chemistry*, 78, 145–196.
31. Vanhaecke, F., Vanhoe, H., Dams, R., & Vandecasteele, C. (1992). The use of internal standards in ICP-MS. *Talanta*, 39, 737–742.
32. Walczyk, T. (2001). The potential of inorganic mass spectrometry in mineral and trace element nutrition research. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 370, 444–453.