

Atomic Absorption

作者:

Nick Spivey

PerkinElmer, Inc.
Shelton, CT

采用火焰原子吸收光谱法和FAST火焰自动进样器 通过提升样品通量对牛奶 中的微量营养元素 进行测定

前言

食品中微量营养元素的测定作为食品检测的一个重要部分，一直备受关注。

微量营养元素有的是天然存在食品中，也有通过额外的手段添加到食品中，一方面反应了市场的需求，

有些情况下也是为了符合法规的要求。鉴于人们不断在寻求防止全身营养不良的方法并试图改善一般的食品供应，对于微量营养元素的监管和强制加入变得越来越多。人们也呼吁通过加入微量营养元素来改善食品的质量，以及在市场上多选择强化产品而非选择非强化食品。

对于食品生产商，内部的质量控制以及外部的监管对快速、准确、方便监控其产品中的微量营养元素提供了强大的动力。此外，营养标签指导同样需要对微量营养元素的合规性进行评估。

牛奶是营养的重要来源之一，主要是针对儿童。鉴于其重要性，牛奶通常以好几种不同的形式出现，最常见的是鲜奶，还有以防腐形式出现的（比如粉末和蒸发后的产物）。因此，需要对牛奶多种形式产物中的微量营养元素进行测定。

电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES) 作为多元素分析的一种方法一直备受人们的青睐，而火焰原子吸收光谱由于其运行成本低，速度快，操作简单，成为备受关注的的一个替代方案。而进行多元素测定时，火焰原子吸收光谱法要单独对每个样品的每个元素进行测定，这影响了火焰法定速度快的优势。

为了解决运行速度的问题，我们将使用到一个快速、高通量的自动进样系统装置。虽然每个样品仍需要进行多次分析，但是每个样品的分析时间得到显著的减少，因此相对于手动进样来说，提高了样品引入的通量。此外，自动进样系统能提高分析的精度，而且实验操作人员可以闲置去执行其它的任务。

此项工作中，我们证明了珀金埃尔默的PinAAcle900系列原子吸收光谱仪（火焰操作模式）连同快速火焰自动进样附件能对各种乳制品中的营养元素进行测定。

实验

所有的分析均是在PinAAcle 900T火焰模式下配合使用FAST火焰2自动进样器附件进行的。感兴趣的元素及乳制

品样品分析条件见表1。测定使用的是高灵敏度的雾化器和标配的雾室及10 cm的燃烧头。实验采用外标法进行定量，用2%的硝酸配置单元素中间标液，通过FAST 火焰2附件的在线稀释功能进行逐级稀释配置标准序列。为了消除测定钾，钠，和钙测定过程中受到的电离干扰，样品和标准均采用0.5%的氧化镧进行稀释。

FAST2附件由快速自动进样器，蠕动泵及开关阀组成，提供了样品快速进样及快速冲洗的功能，信号稳定需要的时间短，并且没有样品之间记忆效应的影响。FAST2快速将样品环中的真空充满，在进样的同时自动进样器移入到下一个样品准备下一个样品的取样。这消除了自吸和蠕动泵抽吸的时间，并消除了自动进样器冲洗和移动的时间，这样能使样品到样品之间分析的时间短至15秒。

FAST2附件进样过程中机械泵的进样能力可以通过优化雾化器和火焰条件来实现，这可以消除由于样品粘度、溶解固体和管道长度对进样带来的影响，同时还可以提高样品流动长期的稳定性。FAST2的在线稀释功能，使操作人员仅需要配置一个简单的中间液，即可让仪器根据需求在线配置各标准点。此外，仪器还可以设定QC超标检查，利用在线稀释功能可以对超出标线最高点的样品进行稀释，再重新进行分析，使稀释后的样品落在标准曲线的范围内，以得到准确的测定值并通过QC检查。

表1. PinAAcle 900 仪器和分析条件

元素	Cu	Fe	Mg	Zn	K	Na	Ca
模式	吸收	吸收	吸收	吸收	发射	发射	吸收
波长 (nm)	324.75	248.33	285.21	213.86	766.49	589.00	422.67
狭缝(nm)	0.7	0.2	0.7	0.7	0.2	0.2	0.7
乙炔流量(L/min)	2.5	2.82	2.5	2.5	2.5	2.5	2.7
空气流量 (L/min)	10	9.56	10	10	10	10	10
燃烧头角度	0°	0°	0°	0°	45°	45°	0°
采集时间(sec)	1	1	1	1	1	1	1
测量次数	3	3	3	3	3	3	3
样品流速(mL/min)	6	6	6	6	6	6	6
中间标液 (mg/L)	1	2	1	5	400	50	10
自动稀释标准点 (mg/L)	0.05	0.1	0.05	0.25	20	2.5	0.5
	0.1	0.2	0.1	0.5	40	5	1.0
	0.2	0.4	0.25	1	100	10	2.0
	0.5	1	0.5	2.5	200	25	5.0
	1	2	1	5	400	50	10.0
标线类型	非线性过零点	非线性过零点	非线性过零点	非线性过零点	非线性过零点	非线性过零点	非线性过零点

通过PinAAcle火焰模式对乳制品进行分析时,有可能需要对样品进行简单的稀释。这要求对每个样品进行基体干扰的补偿,而且效率低下。这将使得劳动量增大,而且受实验操作人员技能和技巧的影响较大。更有效去除样品基体干扰的方案就是将样品进行消解。其中简单的敞开加热体系可以作为一个有效的供选择的方法,但是密闭微波消解能提供更好的样品通量及优越的消解能力,操作简单而且安全性能高。

牛奶样品和SRM1549a(全脂奶粉标准物质),包括加标和未加标两个类别,均采用珀金埃尔默Titan MPS微波消解系统进行样品的制备。样品消解炉,采用独特的容器和系统设计,着重强调使用的安全性,通量和操作的简便性。Titan微波消解仪中每个罐体均采用非接触式温度控制,并通过参考罐对压力进行控制,以确保消解方法的精确控制,无论消解任何样品均确保零污染。每个消解罐中加入1g样品和10 ml浓硝酸。详细的微波消解程序见表2。所有的样品在消解前均进行加标操作,加标的浓度基于SRM的报告值。

结果与讨论

准备每个元素的单标中间液,采用FAST2在线稀释功能实时配置好标准点进行标准曲线的绘制。校准结果见表3。校准曲线优异的相关系数证明标准和样品自动在线稀释功能的价值所在。校准曲线的单点回测确保了标准曲线的有效性,而且通过稀释系统配置的标准点的准确性。

表4给出了SRM 1549a脱脂奶粉的测定结果。所有元素的测定值与参考值之间的偏差均在10%以内,证明了该方法的准确性。准确性得到保障后,我们对各种的乳制品商品样品进行了分析。结果见图1。所有样品中含有的Na, Mg, Ca和K明显高于其它元素,而铜是含量最少的元素,在2%鲜奶中甚至没有测出铜的含量,然而它在各样品中的含量时变化最大的。鲜奶和蒸发乳之间也没有太明显的差异。然而,奶粉中的营养水平是最高的(除了Fe含量以外)。在线测定的结果与我们的预期值相符合:由于奶粉在食用之前先会进行冲溶,因此其中的矿物质水平必定会更高。

表 2. Titan MPS 系统消解程序

方法步骤	目标温度(° C)	压力限制(bar)	爬升时间 (min)	保持时间 (min)	功率限制(%)
1	140	35	10	1	60
2	195	35	2	20	100
3	50	35	1	20	0

表 3. 校准结果

元素	相关系数	ICV浓度 (mg/L)	ICV测定值 (mg/L)	ICV (% 回收率)
Cu	0.99998	0.500	0.490	98.0
Fe	0.99996	0.500	0.502	100
Mg	0.99995	0.500	0.527	105
Zn	0.99867	2.50	2.64	106
K	0.99876	100	102	102
Na	0.99925	10.0	10.9	109
Ca	0.99999	5.00	5.39	108

表4. SRM 回收值

元素	在线稀释因子	SRM 参考值 (mg/kg)	SRM % 参考值 (mg/kg)	参考值回收率
Cu	1	0.638	0.609	95.5
Fe	1	1.80	1.82	101
Mg	30	892	880	98.7
Zn	1	33.8	31.7	93.8
K	2	11920	12080	101
Na	10	3176	3462	109
Ca	30	8810	8343	94.7

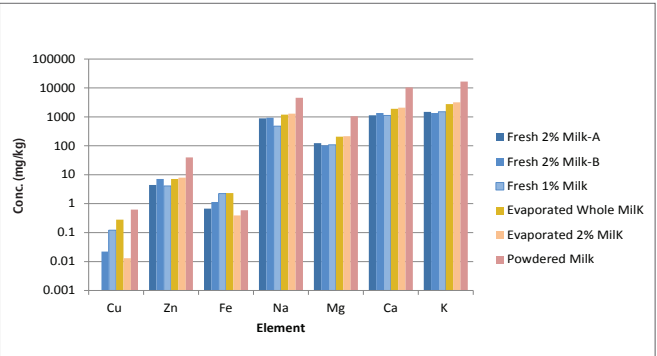


图1. 乳制品样品分析结果

表5. 在线稀释因子

样品	Cu	Fe	Mg	Zn	K	Na	Ca
2% 鲜奶- A	1	1	30	1	2	5	30
1% 鲜奶	1	1	30	1	2	5	30
2% 鲜奶- B	1	1	30	1	2	5	30
蒸发全脂牛奶	1	1	30	1	2	5	30
2% 蒸发牛奶	1	1	30	1	2	5	30
奶粉	1	1	30	1	2	10	30

表6. 预消化加标回收(所有单位均为mg/kg)

样品	Cu	Fe	Mg	Zn	K	Na	Ca
2% 鲜奶- A	24.8	37.8	495	49.5	1986	1986	1986
1% 鲜奶	25.3	30.3	506	50.6	2002	2002	2002
2% 鲜奶- B	24.8	32.8	497	49.7	1986	1986	1986
蒸发全脂牛奶	24.9	35.5	498	49.8	1994	1994	1994
2% 蒸发牛奶	24.5	37.3	491	49.1	1942	1942	1942
奶粉	33.1	57.5	662	66.2	2608	2608	2608

由于样品中各元素的含量范围较宽，所述的相同元素的稀释因子不一定能适用于所有的样品。表5给出了FAST火焰2附件自动确定和执行的稀释因子。

为了验证方法的准确性，所有样品在预消解时按表6中的浓度进行了加标。图2给出了样品中所有元素的加标回收率，结果表明，在该方法条件下所有回收率均在90-110%之间。加标回收实验不要求每个样品都必须进行基体匹配，这也显示出Titan微波消解系统的安全性及样品消解的完全性，大大节约了实验操作人员的时间。各种乳制品样品的加标回收率在90-110%之间进一步验证了样品制备和仪器方法的可靠性。

FAST2附件具备在线稀释功能，减少了操作者使用一个中间标液配置5个最终标准点过程中带来的人为误差。样品中很多元素（比如钾，镁，钠和钙）的含量会落在标准曲线的最高点外。FAST2的在线稀释功能，能实时对样品进行稀释，使样品的测定吸光度值落在标线范围内，结果表明了分析的准确性。FAST2具有反应超标样品并自动稀释的功能，节约了分析时间且消除了额外的样品处理和准备的冗长过程。

结果表明采用火焰原子吸收光谱法配备FAST2附件对乳制品进行分析测定的准确性，该方法快速，分析效率高。

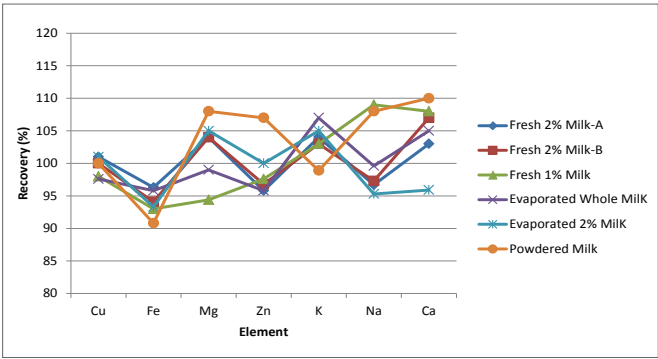


图2. 乳制品样品加标回收结果。

结论

这项工作表明珀金埃尔默的PinAAcle900系列的原子吸收光谱仪能快速有效分析各种乳制品样品中宽浓度范围的铜，铁，镁，锰，锌，钾，钠和钙的含量。采用PinAAcle 900和FAST2附件联用能减少实验操作人员在稀释和配置标准系列过程中带来的误差，提升通量，并提供优越的长期稳定性，提高实验室的工作效率。（采用PinAAcle也可以获得同样好的结果）采用Titan微波消解仪对样品进行消解，能有效消除样品盒基体的干扰，采用外标法即可得到准确的结果，而不需要对基体进行匹配或使用专门的分析参数。当样品量较少时，不使用FAST2附件也可以获得一样好的

消耗品

耗材	货号
Red/Red PVC 泵管	09908585
Black/Black PVC 泵管	09908587
Autosampler Tubes	B0193233 (15 mL) B0193234 (50 mL)
Ca 空心阴极灯	N3050114
Cu空心阴极灯	N3050121
Fe空心阴极灯	N3050126
Mg空心阴极灯	N3050144
Zn空心阴极灯	N3050191

耗材	货号
纯 Ca 标准 (1000 mg/L)	N9303763 (125 mL) N9300108 (500 mL)
纯Cu标准(1000 mg/L)	N9300183 (125 mL) N9300114 (500 mL)
纯Fe标准(1000 mg/L)	N9303779 (125 mL) N9300141 (500 mL)
纯K标准(1000 mg/L)	N9303779 (125 mL) N9300141 (500 mL)
纯Mg标准(1000 mg/L)	N9300179 (125 mL) N9300131 (500 mL)
纯Na标准(1000 mg/L)	N9303785 (125 mL) N9300152 (500 mL)
纯Zn标准(1000 mg/L)	N9300178 (125 mL) N9300168 (500 mL)

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



要获取全球办事处的完整列表，请访问[http:// www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs](http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs)

版权所有 ©2014, PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自持有者或所有者的财产。