



# 早餐食物中的 营养成分和 有毒元素分析

早餐食物中的营养成分和有毒元素分析概略



## 引言

早餐是重要的一餐，它提供的基本营养要素让你一整天都精力充沛。怎么保证我们食用的食物和饮料健康、有营养而又安全呢？

用于测定食物和饮料中营养要素的标准技术有火焰原子吸收法 (AA) 和电感耦合等离子体法 (ICP-OES/AES)。而 AA 和 ICP-OES/AES 也能用于确定有毒元素，ICP-MS 结合 HPLC 还有区分某些元素中有毒形态和无毒形态的能力，从而确保食品安全。

以下是一些重点解决方案应用说明，它们将帮助您识别牛奶、谷物、果汁和干鲜果品中的微量营养素以及茶、乳制品和苹果汁中的有毒金属，为您确保早餐食物安全。

## 目录

### 营养成分

采用微波消解及快速自动进样器火焰原子吸收光谱法测定新鲜和干果中的微量营养元素 .....	3
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 .....	8
采用微波消解火焰原子吸收光谱法及 FAST 火焰自动进样器测定强化早餐谷物中的微量营养元素 .....	13
快速进样系统原子吸收火焰法检测果汁中微量元素 .....	18
使用 Avio 200 ICP-OES 分析果汁中的微量营养元素 .....	23
使用 Avio 200 ICP-OES 分析牛奶中的微量营养元素 .....	28
采用 ICP-MS 分析牛奶中的主要元素和微量元素 .....	33

### 安全

石墨炉原子吸收光谱法分析茶叶中的铅、镉和砷 .....	40
采用石墨炉原子吸收光谱法测定不同乳制品中的铅 .....	45
使用 NexSAR HPLC-ICP-MS 形态分析就绪解决方案表征苹果汁中的砷形态 .....	51

## Atomic Absorption

作者:

Nick Spivey

PerkinElmer, Inc.  
Shelton, CT

## 采用微波消解及快速 自动进样器火焰原子吸收 光谱法测定新鲜和干果 中的微量营养元素

### 前言

小吃除了作为日常的早餐外,人们一整天都会偶尔摄入部分小吃,甚至有人还会把小吃当成主食,水果就是一种美味健康的小吃。

随着人们对健康生活和健康食品消费的关注,水果的营养价值也变得越来越重要。当没有办法提供新鲜水果时,干果成了人们的另一个选择,制造商和消费者都非常关注干燥后的水果相对于新鲜的水果来说,在加工的过程中营养成分是否有流失。其中一个有效监测新鲜和干燥水果质量的方式就是对其微量营养成分的含量进行测定。经调查,微量营养元素具有很高的营养价值,而且这些元素可以通过各种无机分析方法来进行分析。

电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES) 通常被人们习惯作为多元素分析。而火焰原子吸收光谱法操作成本低, 操作简便, 快速, 为常规分析提供了另一个好的选择。若需要采用个火焰法进行多元素分析, 则要求对每个元素只能分析一次, 需要再次分析则会受到火焰法样品提升量的限制。

为了解决做样的速度问题, 需要使用到一个快速, 高通量的样品自动进样系统。虽然每个样品仍需要多次分析, 但是每个样品的分析时间被显著降低, 因此相比手动进样, 样品通量得到了提升。此外, 自动进样系统可提高测定的精密度, 减少了操作人员技术问题带来的影响, 而且操作者可以执行其它任务。

此项工作证明, 珀金埃尔默公司的PinAAcle 900系列原子吸收光谱仪火焰操作模式配上快速火焰自动进样器具备分析附件中各种新鲜和干果中各微量元素的能力。

## 实验

所有的分析均是在PinAAcle 900T原子吸收光谱仪火焰模式配上FAST火焰自动进样器附件中进行的。感兴趣的元素及仪器的测定条件见表1。样品引入系统包括一个高灵敏度的雾化器, 标配的雾室和一个10 cm的燃烧头。实验采用外标法进行测定, 用10% HNO<sub>3</sub>配置一个中间液, 利用FAST自动进样器中的稀释功能自动进行梯度标液的配置。

测定过程中为了控制K,Na和Ca的电离干扰, 样品溶液及标准均采用0.5% (重量) 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取的时间, 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。

为了对水果样品进行准确分析, 需要把感兴趣的元素从水果中提取到仪器需要的溶液中。采用硝酸在敞开体系中加热进行消解, 能有效将分析元素溶到溶液中, 但是仍会残留部分未消解完全的物质。

表1. PinAAcle 900 仪器与分析条件

元素	Cu	Fe	Mg	Mn	Zn	K	Na	Ca
模式	吸收	吸收	吸收	吸收	吸收	发射	发射	发射
波长 (nm)	324.75	248.33	285.21	279.48	213.86	766.49	589.00	422.67
狭缝(nm)	0.7	0.2	0.7	0.2	0.7	0.2	0.2	0.7
乙炔流量 (L/min)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.7
空气流量 (L/min)	10	10	10	10	10	10	10	10
燃烧头角度	0°	0°	0°	0°	0°	45°	0°	0°
采样时间 (sec)	1	1	1	1	1	1	1	1
重复次数	3	3	3	3	3	3	3	3
样品流速 (mL/min)	6	6	6	6	6	6	6	6
中间液浓度 (mg/L)	1	5	1	1	5	200	10	10
自动稀释标准点 (mg/L)	0.05 0.1 0.2 0.5 1	0.25 0.5 1 2.5 5	0.05 0.1 0.2 0.5 1	0.05 0.1 0.2 0.5 1	0.25 0.5 1 2.5 5	10 20 40 100 200	0.25 0.5 1 8 10	0.5 1 2.5 5 10
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	非线性过零点

若在测定前对样品进行过滤或离心, 则会导致结果偏低, 而且测量的精度变差。采用密闭微波消解法对样品进行消解能确保样品完全消解, 不需要增加额外的步骤, 而且能确保最大的回收率, 更高的样品通量及更好的安全性。

新鲜和干燥的水果 (包括加标和未加标的) 均采用珀金埃尔默的Titan微波消解仪进行处理, 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。干燥水果称样0.5g, 新鲜水果称样1g, 加入10 ml浓硝酸, 详细消解程序见表2。所有的样品在消解前均进行加标操作, 加标的浓度基于样品中预期的浓度。

## 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。

图1列出了水果样品的分析结果, 干燥水果味蓝色, 新鲜水果为橙色。从该图可以显著观察到, 干燥的水果中营养元素的含量明显高于新鲜的水果, 不同水果之间元素含量差异很大。

但是在样品所有测定的元素中, 钾含量是最高的。FAST2附件通过表4中的稀释因子对样品进行稀释以确保样品的结果落在标准曲线的范围内。

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r
1	140	35	10	2	60
2	195	35	3	25	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	0.99985	0.500	0.494	98.8
Fe	0.99999	2.00	1.98	99.0
Mg	0.99999	0.500	0.517	103
Mn	0.99995	0.500	0.495	99.0
Zn	0.99991	2.00	1.95	97.5
K	0.99860	100	96.7	96.7
Na	0.99865	5.0	4.55	91.0
Ca	0.99975	5.0	5.02	100

表 4. 在线稀释因子

Fruit	Cu	Fe	Mg	Mn	Zn	K	Na	Ca
蓝莓干	1	1	20	1	2	2	1	5
草莓干	1	1	20	1	2	2	1	5
树莓干	1	1	20	1	2	2	1	5
鲜蓝莓	1	1	20	1	2	2	1	5
鲜树莓	1	1	20	1	2	2	1	5
鲜草莓	1	1	20	1	2	2	1	5
鲜猕猴桃	1	1	20	1	2	2	1	5

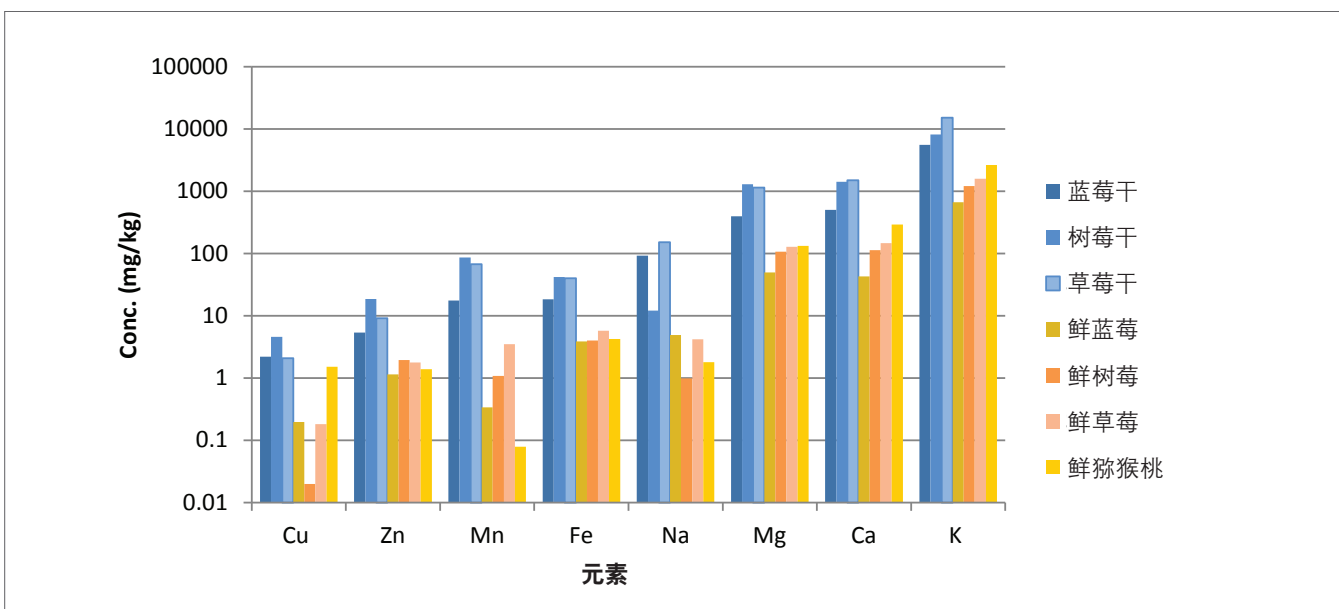


图1. 干 (blue) 和鲜 (orange) 水果样品测定结果.

表5. 加标回收浓度(所有单位均为 mg/kg)

水果	Cu	Fe	Mg	Mn	Zn	K	Na	Ca
蓝莓干	49.3	197	493	98.6	197	4880	195	488
草莓干	46.6	186	466	93.1	186	4930	197	493
树莓干	50.1	201	501	100	201	5236	209	524
鲜蓝莓	19.6	78.6	196	39.3	78.6	2078	83.1	208
鲜树莓	18.9	75.7	189	37.9	75.7	1850	74.0	185
鲜草莓	21.0	83.9	210	42.0	83.9	1744	69.8	174
鲜猕猴桃	19.7	78.7	197	39.4	78.7	1991	79.6	199

为了验证方法的准确性，所有样品在预消解时按表5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。各种干鲜水果的加标回收率在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附件对鲜果和干果进行分析测定的准确性，该方法快速，分析效率高。

### 总结

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新鲜和干水果中宽浓度范围的铜、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结果。

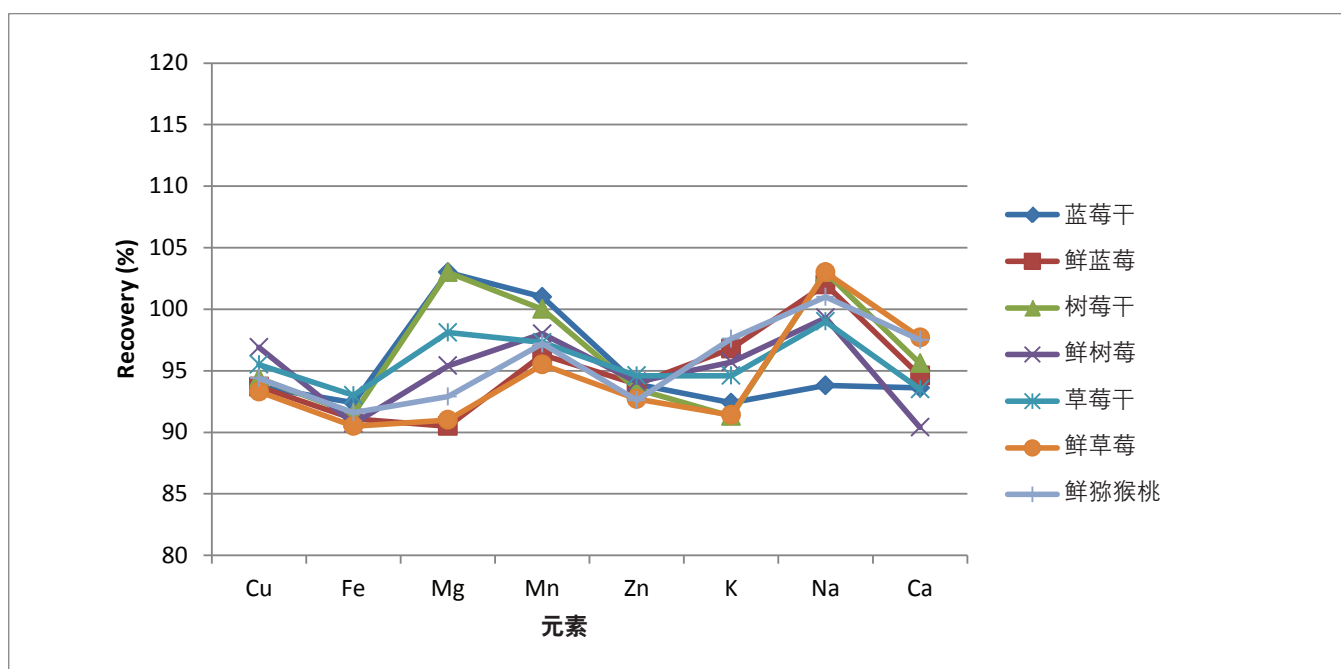


图2. 预消解新鲜和干果样品加标回收率

## 耗材

零件	货号
Red/Red PVC 泵管	09908585
Black/Black PVC 泵管	09908587
样品杯	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
Mn空心阴极灯	N3050145
Zn空心阴极灯	N3050191
Ca 标液 (1000 mg/L)	N9303763 (125 mL) N9300108 (500 mL)

零件	货号
纯Cu 标液 (1000 mg/L)	N9300183 (125 mL) N9300114 (500 mL)
纯Fe 标液 (1000 mg/L)	N9303771 (125 mL) N9300126 (500 mL)
纯 K 标液 (10,000 mg/L)	N9304121 (125 mL) N9304120 (500 mL)
纯 Mg 标液(1000 mg/L)	N9300179 (125 mL) N9300131 (500 mL)
纯Mn 标液 (1000 mg/L)	N9303783 (125 mL) N9300132 (500 mL)
纯Na 标液(1000 mg/L)	N9303785 (125 mL) N9300152 (500 mL)
纯Zn 标液(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](http://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>

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。

## 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 0.2 0.5 1	0.1 0.2 0.4 1 2	0.05 0.1 0.25 0.5 1	0.25 0.5 1 2.5 5	20 40 100 200 400	2.5 5 10 25 50	0.5 1.0 2.0 5.0 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

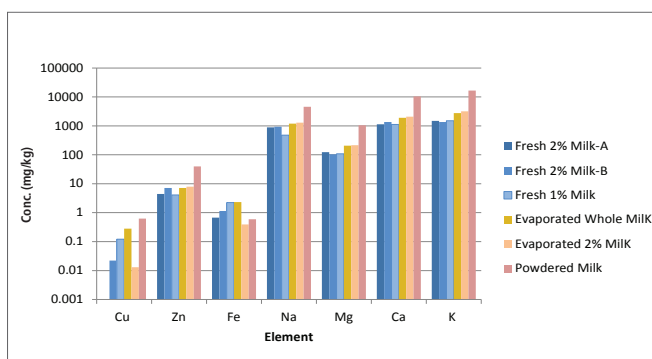


图1. 乳制品样品分析结果

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。

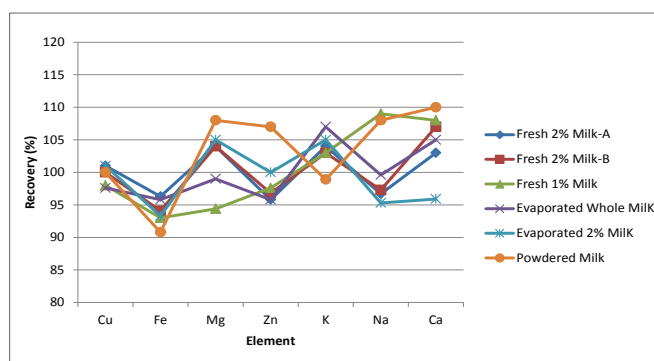


图2. 乳制品样品加标回收结果。

## 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](http://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>

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。

## Atomic Absorption

作者:

Nick Spivey

PerkinElmer, Inc.  
Shelton, CT

## 采用微波消解火焰原子吸收光谱法及FAST火焰自动进样器测定强化早餐谷物中的微量营养元素

强化早餐麦片也是儿童摄取营养的一个重要来源，而消费者也期待各种谷物质量的提高，并且能持续从市场上选择到强化商品。

对于这些营养强化早餐谷物的高效生产，需要生产厂家认真进行配方，而且保证批与批之间必须保持一致。如今正在盛行的对谷物和营养添加剂中微量营养元素的测定，可以使食品生产商对谷物产品质量进行量化并确保产品一致性。具备快速、准确、简便地分析他们样品的能力对于及时出报告起着至关重要的作用，同时能保证实时对样品进行批量调整并对生产过程进行连续控制。食品生产商还必须满足营养标签准则，其中规定其能准确评估微量营养元素。

### 前言

整个世界都会享受一天的开始，在强化谷物中加入牛奶盒水果能简单快速地解决一个营养的早餐。

强化早餐麦片也是儿童摄取营

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法由于其运行成本低, 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需要单独对每个样品的每个元素进行测定, 这影响了火焰法测定速度快的优势。

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强化谷物中的营养元素进行测定。

## 实验

所有的分析均是在PinAAcle 900T原子吸收光谱仪火焰模式配上FAST火焰自动进样器附件中进行的。谷物测定感兴趣的元素及仪器的测定条件见表1。样品引入系统包括一个高灵敏度的雾化器, 标配的雾室和一个10 cm的燃烧头。实验采用外标法进行测定, 用2% HNO<sub>3</sub>配置一个中间液, 利用FAST 自动进样器中的稀释功能自动进行梯度标液的配置。

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。

为了对水果样品进行准确分析, 需要把感兴趣的元素从水果中提取到仪器需要的溶液中。采用硝酸在敞开体系中加热进行消解, 能有效将分析元素溶到溶液中, 但是仍会残留部分未消解完全的物质。若在测定前对样品进行过滤或离心, 则会导致结果偏低, 而且测量的精度变差。

表1. PinAAcle 900 仪器工作条件

元素	Cu	Fe	Mg	Mn	Zn	K	Na	Ca
模式	吸收	吸收	吸收	吸收	吸收	发射	发射	吸收
波长 (nm)	324.75	248.33	285.21	279.48	213.86	766.49	589.00	422.67
狭缝(nm)	0.7	0.2	0.7	0.2	0.7	0.2	0.2	0.7
乙炔流量(L/min)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.7
空气流量 (L/min)	10	10	10	10	10	10	10	10
燃烧头角度	0°	0°	0°	0°	0°	45°	45°	45°
采集时间(sec)	1	1	1	1	1	1	1	1
测定次数	3	3	3	3	3	3	3	3
样品流速(mL/min)	6	6	6	6	6	6	6	6
中间标液 (mg/L)	1	10	1	1	5	400	100	400
自动稀释标准点 (mg/L)	0.05 0.1 0.2 0.5 1	0.5 1 2.5 5 10	0.05 0.1 0.25 0.5 1	0.05 0.1 0.25 0.5 1	0.25 0.5 1 2.5 5	20 40 100 200 400	10 20 50 100	20 40 100 200 400
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	非线性过零点

采用密闭微波消解法对样品进行消解能确保样品完全消解,不需要增加额外的步骤,而且能确保最大的回收率,更高的样品通量及更好的安全性。

各类谷物早餐样品和NIST SRM3233 (强化早餐麦片标准物质),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粉碎的谷物样品和10 ml浓硝酸。详细的微波消解程序见表3。

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。<sup>TM</sup>

## 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4。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。同样需要注意的是,不同的元素间所使用的稀释因子也不一样,这些因子都是由自动进样器在线功能确定的,无需用户进行任何干预。

方法的准确性得到保障后,我们对谷物样品进行了分析。结果见表1,其表现出一些有趣的趋势。首先,铜和锰在所有的样品当中含量均是最低的,而钾和钠的含量最高。有趣的是,小麦谷物(W1)中含有的钠,铜,锰和铁显著低于其他的样品,这可能是该谷物比其它的样品更自然,没有太多添加的东西。相反,燕麦谷物(O)中所有的元素含量都接近或出于最高值,这表明该谷物为最强化的麦片。锌,钙和钾,在所有样品中的含量不一,说明这些元素不同程度地在样品中有添加。

表2. 谷物类型及相应的分析数据表

谷物类型	数据表I
五谷	G
燕麦	O
大米	R
玉米	C
小麦	W1, W2

表3. Titan MPS 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(%)
1	140	35	10	2	60
2	195	35	3	25	100
3	50	35	1	20	0

表4. 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	0.99997	0.500	0.494	98.8
Fe	0.99998	5.00	5.06	101
Mg	0.99996	0.500	0.456	91.2
Mn	0.99999	0.500	0.511	102
Zn	0.99990	2.50	2.54	102
K	0.99936	200	208	104
Na	0.99962	50.0	48.6	97.2
Ca	0.99999	200	207	104

表5. NIST<sup>TM</sup> SRM 3233 强化早餐麦片回收率

元素	在线稀释因子	SRM参考值(mg/kg)	SRM测定值(mg/kg)	%参考值回收率
Cu	1	3.97	4.26	107
Fe	5	766	751	98.0
Mg	40	1093	1142	105
Mn	1	33.1	30.9	93.4
Zn	10	628	587	93.5
K	3	3060	3278	107
Na	5	6830	7249	106
Ca	20	36910	37870	103

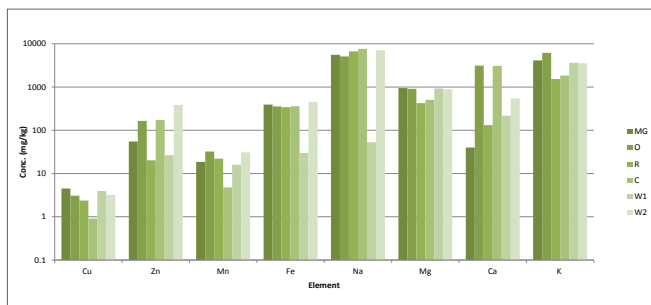


图1. 其中谷物分析结果

表6. 在线稀释因子

Sample	Cu	Fe	Mg	Mn	Zn	K	Na	Ca
MG	1	5	40	1	10	3	4	6
O	1	5	40	1	10	3	4	8
R	1	5	40	1	10	3	4	8
C	1	5	40	1	10	3	5	6
W1	1	5	40	1	10	3	4	8
W2	1	5	40	1	10	3	4	10

表7. 加标回收浓度 (所有单位均为 mg/kg)

Sample	Cu	Fe	Mg	Mn	Zn	K	Na	Ca
MG	28.9	578	578	28.9	578	2634	5268	10536
O	32.3	646	646	32.3	646	2995	5989	11979
R	29.6	592	592	29.6	592	2815	5631	11261
C	29.6	593	593	29.6	593	2828	5656	11312
W1	26.5	530	530	26.5	530	2865	5729	11459
W2	28.8	576	576	28.8	576	2847	5693	11387

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6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7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。各种谷物早餐的加标回收率在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附件对谷物早餐进行分析测定的准确性，该方法快速，分析效率高。

## 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谷物早餐中宽浓度范围的铜，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结果。

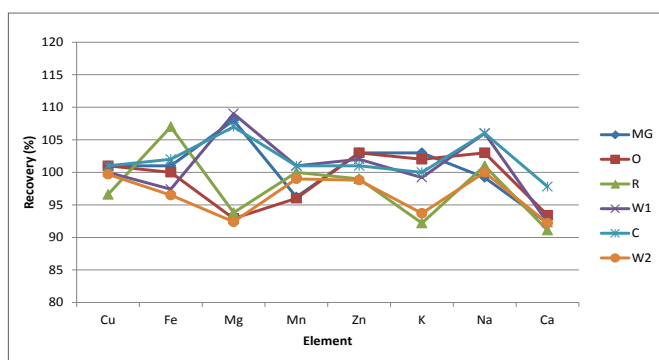


图2. 所有样品中所有元素的加标回收率



## 消耗品

耗材	货号
Red/Red PVC 泵管	09908585
Black/Black PVC 泵管	09908587
样品杯	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
Mn空心阴极灯	N3050145
Zn空心阴极灯	N3050191
纯 Ca 标准溶液 (10,000 mg/L)	N0691581 (125 mL) N9303764 (500 mL)

耗材	货号
纯 Cu标准溶液(1000 mg/L)	N9300183 (125 mL) N9300114 (500 mL)
纯 Fe标准溶液(1000 mg/L)	N9303771 (125 mL) N9300126 (500 mL)
纯 K标准溶液(10,000 mg/L)	N9304121 (125 mL) N9304120 (500 mL)
纯 Mg标准溶液(1000 mg/L)	N9300179 (125 mL) N9300131 (500 mL)
纯 Mn标准溶液(1000 mg/L)	N9303783 (125 mL) N9300132 (500 mL)
纯 Na标准溶液(10,000 mg/L)	N9304124 (125 mL) N9304123 (500 mL)
纯 Zn标准溶液(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](http://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>

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。

## Atomic Absorption

作者:

Nick Spivey

PerkinElmer, Inc.  
Shelton, CT

## 快速进样系统原子 吸收火焰法检测果汁 中微量元素

### 介绍

因为果汁是一种美味、方便的相对于碳酸饮料而言更加健康环保的饮料而深受消费者青睐。水果的营养价值众所周知,而作为100%纯果汁饮料,水果的营养预期会最终转移到果汁饮料里。对于消费者而

言,最终从众多饮料里选择某一款往往是因为其独特的特性,所以,饮料需要详细标示其产品。为了吸引消费者,并解决市场需求,许多果汁产品也可强化微量营养素,以提高或增加微量元素含量。

为了保证食品质量和安全,随着食品监管要求的原来越严格,饮料制作商和生产企业要对其饮料里的微量元素和其他营养含量进行量化。质量控制过程中,例行检验要求对使用原材料和最终产品进行检测。对准确和精确数据的统计和分析,有助于提高产品产量和提升产品品质。

尽管ICP-OES在多元素同时分析领域颇受青睐,但火焰原子吸收(AA)以节约成本,简单快速的特性对分析者同样具有很强的吸引力。然而,通过火焰AAS在多元素分析时要求对每一个元素进行单独的测定,那么它就影响了火焰分析的速度。为了很好的解决这个问题,一种快速、高样品通量的自动化进样系统就应运而生。虽然样品仍然需要多次分析,而每个样品的分析时间相对于手动分析则显著缩短;自动进样系统不仅解放了我们的双手,更让分析的系统精度和稳定性得到明显提高。这里我们将采用火焰原子吸收借助快速自动进样系统提高样品通量来进行不同类型果汁饮料里的多元素分析。

## 实验

### 样品及样品准备

面对纷杂浩大的果汁及果汁添加饮品市场,为了确保采集样品具有代表性,我们选择日常经常使用的果汁饮料和超市购买一部分果汁。只选择100%果汁饮料(按照产品标示)作为研究对象,尽管这样,仍然意味着很多果汁是经过精加工而成的。样品分析了代表两种不同品牌的苹果汁和橘子汁、两种不同品种的葡萄汁、石榴汁、蔬菜和水果混合汁等。分析微量元素为产品标签标明元素。

为了避免复杂的样品处理带来的影响,只向样品里加入少量硝酸保持其酸性2%即可,样品进行分装几组分别测定我们要分析的元素含量。

## 仪器条件

所有分析工作都是借助于FAST Flame 2组件在PinAAcle™ 900T上用火焰模式测试完成,分析目标元素及分析仪器条件见表一所示。采用高灵敏度雾化器标准雾室,10cm×0.5全钛燃烧头。标准曲线采用FAST Flame 2组件自动在线稀释功能在线配制,稀释液为2%硝酸/去离子水。为了有效抑制电离效应,在分析钾(K)、钠(Na)、钙(Ca)三元素时,需要在工作曲线溶液、制备样品里加入氧化镧(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)控制其质量含量为0.5%(质量含量)。

FAST Flame 2组件是由快速进样系统、蠕动泵和具有快速提取、短信号稳定时间、超低记忆效应的切换阀组成。该组件会借助真空迅速提取样品然后在进样臂移动到另外一个样品的过程中将样品阀切换并注入分析仪器,这样合理的完成测试工序的搭接。该方案有效消除了时间延迟和长时间冲洗及等待时间,所以该程序分析完一个样品只需要15秒。在雾化器、火焰条件稳定情况下,样品的分析结果还会受样品的粘度变化、溶解固体含量、进样管长度影响,而FAST Flame 2组件机械泵进样有效避免了该不利影响,从而提高了长时间进样稳定性。该组件在线自动稀释功能,使分析者只需配置一个母液就可以让系统自行配置一条我们设计好的工作曲线。同时,该进样系统对全浓度范围设置质控,一旦质控超出线性范围,系统会自动调整稀释因子将质控点控制到标准曲线范围内,从而实现准确质量控制。

表一

Table 1. PinAAcle 900 Instrument and Analytical Conditions

Element	Cu	Fe	Mg	Zn	Mn	K	Na	Ca
Mode	Absorption	Absorption	Absorption	Absorption	Absorption	Emission	Emission	Absorption
Wavelength (nm)	324.75	248.33	285.21	213.86	279.48	766.49	589.00	422.67
Slit (nm)	0.7	0.2	0.7	0.7	0.2	0.2	0.2	0.7
Acetylene Flow (L/min)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.7
Air Flow (L/min)	10	10	10	10	10	10	10	10
Burner Head Rotation	0°	0°	45°	0°	0°	45°	45°	45°
Acquisition Time (sec)	1	1	1	1	1	1	1	1
Replicates	3	3	3	3	3	3	3	3
Sample Flow Rate (mL/min)	6	6	6	6	6	6	6	6
Intermediate Standard (mg/L)	1	5	20	2	1	200	200	100
Auto-Diluted Calibration Standards (mg/L)	0.05	0.25	0.5	0.1	0.05	5	5	5
	0.1	0.5	1	0.2	0.1	10	10	10
	0.2	1	2	0.5	0.2	50	25	25
	0.5	2.5	5	1	0.5	100	50	50
	1	5	10	2	1	200	100	100
Calibration Curve Type	Non-Linear Through Zero	Non-Linear Through Zero	Non-Linear Through Zero	Non-Linear Through Zero	Non-Linear Through Zero	Non-Linear Through Zero	Non-Linear Through Zero	Non-Linear Through Zero

## 结果和讨论

标准曲线是采用FAST Flame 2组件的在线自动稀释功能，配制一个母液后设备自行在线配制，校准曲线的结果如表二所示。出色的回收率和相关系数体现了在线稀释样品和标准溶液在线稀释的能力，独立的校准验证确保了工作曲线的有效性和确保测试结果准确性。

果汁样品的分析结果如图一所示。果汁测试除了少数个别元素结果都接近，并与标签标识结果基本一致，Ca含量偏离最大的为橙汁B，标签标示为“强化钙”，其含量高出其他产品一个数量级。K和Mg含量在所有样品里含量接近，Na含量在各种不同的蔬菜果汁饮料里比其他类型饮料要稍微高一些；同时值得注意的是，葡萄汁和蔬菜果汁饮料里Mn含量也明显高于其他产品，各种元素的分布突显出不同营养的平衡及元素从原材料到最终产品的迁移。而如何有效检测和检测对于保证产品质量和准确的标示有非常重要的意义。

图一

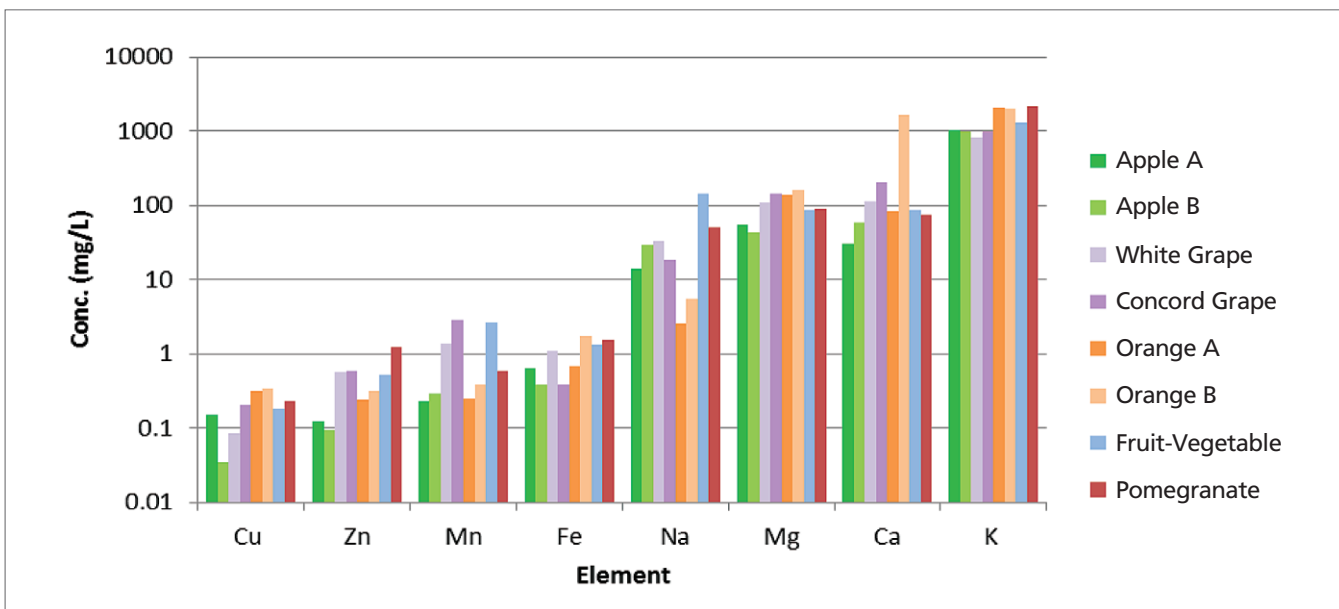


Figure 1. Results from analyses of juice samples.

表三

Table 3. In-Line Dilution Factors

Sample	Cu	Fe	Mg	Mn	Zn	K	Na	Ca
Apple A	2	2	5	2	2	30	2	3
Apple B	2	2	5	2	2	30	2	3
White Grape	2	2	5	3	2	30	2	5
Concord Grape	2	2	5	5	2	30	2	5
Orange A	2	2	10	2	2	30	2	3
Orange B	2	2	10	2	2	30	2	20
Fruit-Vegetable	2	2	8	3	2	30	4	3
Pomegranate	2	2	8	2	2	30	2	3

表二

Table 2. Calibration Results

Element	Correlation Coefficient	ICV Concentration (mg/L)	Measured ICV (mg/L)	ICV (% Recovery)
Cu	0.99999	0.500	0.508	102
Fe	0.99997	2.50	2.56	102
Mg	0.99998	10.0	10.3	103
Mn	0.99961	0.500	0.503	101
Zn	0.99954	1.00	1.00	100
K	0.99900	100	91.8	91.8
Na	0.99979	20.0	20.8	104
Ca	0.99998	50.0	47.4	94.8

由于元素含量在样品里分布范围宽，那么就需要对不同的样品采用合适的稀释因子。表三显示了自动稀释系统在线稀释所采用的稀释因子。

为了评估可能的基体干扰对不同类果汁饮料测试影响, 所有样品都加入相同量如表四的元素含量, 结果的回收率如图二所示。所有样品的元素回收率都在10%之内, 所以不需要每一个样品单独进行基体匹配。但是, 有2个样品里K回收率超过110% (协和葡萄和橘子B), 其结果含量(分别为91.9,95.1毫克/公斤)水平明显低于实际(约含量的1/10)样品里的含量。在所有情况下, 样品浓度在分析前已经设好, 因此, 并非理想状态; 尽管如此, 测试结果回收率都很出色。因为橘子B的钙含量太高, 所以该样品的回收率没有给出。其他所有样品及元素通过简单样品前处理和快速采样准确分析取得良好的回收率。

FAST Flame 2组件的使用, 使标准曲线的配置劳动力强度明显降低, 由原来每个元素需配置6个单独工作浓度(一个校准空白五个浓度梯度)变成只需配置一定浓度的母液即可。样品里K, Mg, Mn, Na, 和 Ca浓度的测定很容易出

现超出标准曲线范围的情况, FAST Flame 2组件的在线稀释功能可以实时有效稀释样品, 使分析分析结果控制在标准曲线范围内, 提高分析准确性, 该组件的在线实时稀释和覆盖较大浓度范围样品的能力, 有效节省了样品前处理和分析过程时间。

相比较于普通的自动进样系统, FAST Flame 2组件对每个样品的分析时间大大缩短, 样品的进样通量比普通自动进样系统的提高四倍。不仅在自动样品分析、样品稀释、自动配置标准曲线方面表现出绝对的优势, 还使每个样品流转时间减少了45秒。相对于全人工测试, FAST Flame 2组件进样系统表现出更加明显的优势。

这些结果验证表明, 借助FAST Flame 2组件快速自动进样系统和PinAAcle火焰原子吸收法分析果汁里的多元素含量是切实可行的。

表四

Table 4. Pre-Digestion Spike Levels (all units in mg/kg)

Sample	Cu	Fe	Mg	Mn	Zn	K	Na	Ca
Apple A	0.494	0.494	4.94	0.494	0.494	94.1	94.1	37.7
Apple B	0.508	0.508	5.08	0.508	0.508	92.0	92.0	36.8
White Grape	0.500	0.500	5.00	0.500	0.500	90.4	90.4	36.2
Concord Grape	0.475	0.475	4.75	0.475	0.475	91.9	91.9	36.8
Orange A	0.502	0.502	5.02	0.502	0.502	93.2	93.2	37.3
Orange B	0.484	0.484	4.84	0.484	0.484	95.1	95.1	38.0
Fruit-Vegetable	0.486	0.486	4.86	0.486	0.486	89.1	89.1	35.6
Pomegranate	0.479	0.479	4.79	0.479	0.479	95.8	95.8	38.3

图二

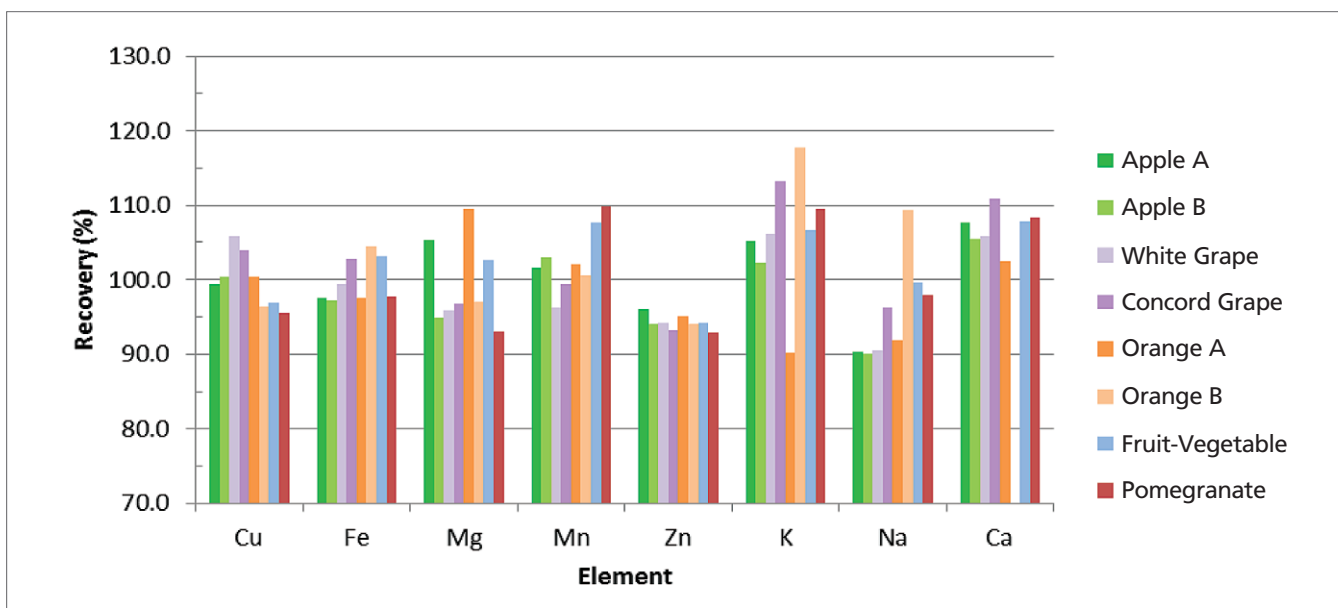


Figure 2. Spike recoveries in the juice samples.

## 结论

这项研究工作表明PinAAcle 900光谱仪能可靠、有效的分析各种各样的果汁样品里的铜、铁、镁、锰、锌、钾、钠和钙较宽浓度范围的含量。而使用FAST Flame 2组件进行自动稀释、标准校准,增加了样品通量和提高了实验室的生产力,同时减少了人为误差(结论同样适用于PinAAcle 500 光谱仪);同样的实验也可以在较少样品量少不采用FAST Flame 2组件或自动稀释装置情况下进行。

## 耗材列表:

Component	Part Number
Red/Red PVC Pump Tubing	09908585
Black/Black PVC Pump Tubing	09908587
Autosampler Tubes	B0193233 (15 mL) B0193234 (50 mL)
Ca Hollow Cathode Lamp	N3050114
Cu Hollow Cathode Lamp	N3050121
Fe Hollow Cathode Lamp	N3050126
Mg Hollow Cathode Lamp	N3050144
Mn Hollow Cathode Lamp	N3050145
Zn Hollow Cathode Lamp	N3050191
Pure-Grade Ca Standard (10,000 mg/L)	N0691581 (125 mL) N9303764 (500 mL)
Pure-Grade Cu Standard (1000 mg/L)	N9300183 (125 mL) N9300114 (500 mL)
Pure-Grade Fe Standard (1000 mg/L)	N9303771 (125 mL) N9300126 (500 mL)
Pure-Grade K Standard (10,000 mg/L)	N9304121 (125 mL) N9304120 (500 mL)
Pure-Grade Mg Standard (1000 mg/L)	N9300179 (125 mL) N9300131 (500 mL)
Pure-Grade Mn Standard (1000 mg/L)	N9303783 (125 mL) N9300132 (500 mL)
Pure-Grade Na Standard (10,000 mg/L)	N9304124 (125 mL) N9304123 (500 mL)
Pure-Grade Zn Standard (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](http://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>

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。



## ICP-发射光谱学

作者：

Nick Spivey

PerkinElmer, Inc.  
Shelton, CT

## 使用 Avio 200 ICP-OES 分析 果汁中的微量营养元素

### 引言

果汁一直是一种受欢迎的提神饮料，相比一般的碳酸饮料是更好的营养替代品。100%果汁的营养含量来源于水果本身，并且这些有价值的营养成分详细地呈现在瓶标签上。顾客使用这些标签了解果汁的营养成分，进行购物比较。这些标签为顾客提供了有价值的参考的同时北美对标签也有法律要求，制造商有义务保证它们的真实性。

对于食品制造商和加工者来说，必须有一种方法来量化食品的含量，其中包括微量营养元素，这既是出于安全和质量的考量，也是出于要符合监管标签要求。使用前对原材料进行元素污染物筛选，然后确认最终产品的微量营养素含量，这是关于分析测试优点的两个基本示例。准确的分析也可以通过结果和优化生产过程帮助改善生产，在适当的情况下最大化营养素产量或含量。

电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) 在多元素分析中一直是很受欢迎的, 其检测能力适用于营养分析, 如本应用中所示。火焰原子吸收 (AA) 系统, 节约成本、简易和单一元素分析速度, 是无法取代的一种选择。<sup>1</sup> 然而, 使用火焰 AA 原子吸收法测量大量元素要求每个样本的每种元素进行单独而重复的分析, 这就消除了火焰 AA 的速度优势。

这项工作将集中使用 PerkinElmer Avio™ 200 ICP-OES 分析各种商业果汁产品中的微量营养元素, 并使用 PerkinElmer Titan MPS™ 微波样品制备系统进行样品制备。

## 实验

### 样品和样品制备

由于市场上有各种各样的果汁和混合果汁可供选择, 我们选择了一些样品来代表常见的果汁。选择样品时, 优先选择 100% 果汁 (根据当前的标签指南), 尽管这也意味, 多种情况下, 这果汁是由浓缩物重新配制而成的。分析的样品代表为两种不同品牌的橙汁、苹果汁和葡萄汁, 以及一种蔓越莓汁和一种蔓越莓鸡尾酒。选择分析的元素代表了这些果汁产品标签上常见的微量营养元素。

分析前制备果汁样品, 使用珀金埃尔默 Titan MPS 微波消解系统进行密闭容器微波消解。使用的消解方法、样品参数和试剂列于表 1 和表 2 里。样品按体积放入消解容器中, 然后加入消解试剂和所有要添加的标准物质。把样品和试剂敞开放在容器里 10 分钟, 这可以让所有早期反应安全地发生。在这之后, 封闭容器, 放进 Titan MPS 加热消解。当消解完成后, 样品用去离子 (DI) 水冲洗三次后从消解容器转移进样品瓶, 然后用去离子水 (18M $\omega$ -cm) 调至最终溶液体积。

表 1 Titan MPS 消解方法。

步骤	设置温度 (°C)	压力范围 (bar)	预热时间 (min)	保持时间 (min)	功率限制 (%)
1	150	30	8	5	90
2	200	30	2	20	100
3	50	30	1	20	0

表 2 消解信息。

参数	体积
使用的试剂	8mL HNO <sub>3</sub> (70%), 2mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30%)
初始样品体积	5mL
最终溶液体积 (稀释后)	50mL

## 仪器条件

所有分析是在 Avio 200 ICP-OES 上进行, 它还配备了 PerkinElmer S10 自动进样器。表 3 和表 4 概述了果汁样品分析的相关元素和仪器条件。Meinhard® 玻璃雾化器与标准气旋雾室一起使用。

标准溶液由定制的珀金埃尔默多元素标准配制, 用去离子水和痕量金属级硝酸稀释至表 5 中列出的最终元素浓度。该标准的最终硝酸浓度约为 10%, 与消解样品和稀释样品中相对较高的酸浓度相近。

表 3 Avio 200 ICP-OES 仪器参数。

参数	要求
雾化器	Meinhard® 玻璃类型 K1 (零件号 N0777707)
雾室	挡板式玻璃旋流雾室 (零件号 0791352)
样品提升率 (mL/min)	0.8
射频功率	1500
雾化气 (L/min)	0.68
辅助气 (L/min)	0.2
等离子气体 (L/min)	8

表 4 方法参数。

元素	波长 (nm)	观测方式	积分时间 (sec)
Ca	317.933	径向	0.1-5
Cu	327.393	轴向	0.1-5
Fe	238.204	轴向	0.1-5
K	766.490	径向	0.1-5
Mg	285.213	径向	0.1-5
Mn	257.610	轴向	0.1-5
Na	589.592	径向	0.1-5
P	178.221	轴向	0.1-5
S	181.975	轴向	0.1-5
Zn	206.200	轴向	0.1-5
Y(内标)	371.029	径向	0.1-5
Y(内标)	371.029	轴向	0.1-5

表 5 校准标准。

元素	标准 1 (mg/L)	标准 2 (mg/L)	标准 3 (mg/L)	标准 4 (mg/L)
Ca	-	-	10	50
Cu	0.1	1	-	-
Fe	0.1	1	-	-
K	-	-	10	50
Mg	-	-	10	50
Mn	0.1	1	-	-
Na	-	-	10	50
P	-	-	10	50
S	-	-	10	50
Zn	0.1	1	-	-



使用标准两点背景校准进行分析，不用其他光谱校准公式。钇作为使用轴向和径向观测分析的所有元素的内标。

珀金埃尔默除了在电感耦合等离子体性能上的良好表现外，Avio 200 光谱仪还有许多独特的功能。专利 Flat Plate™ 等离子技术提供稳定的等离子体，无需维护，并且螺旋负载线圈系统使用仅一半的氩等离子体气体，也无需冷却。将整个进样系统和焊炬组件包进一个易于使用和维护的盒子中。此外，Avio 的双视图功能允许查看轴向或径向，结合其良好的光学分辨率，它还提供了很大的线性动态范围和极佳的稳定性和检测限。所有仪器控制和分析是通过珀金埃尔默的 Syngistix™ 软件操作的。

## 结果与讨论

校准结果和校准验证检查(ICV)结果如表 6 所示。校准标准的良好相关性表示 Avio 200 电感耦合等离子体发射光谱仪的准确性高。独立的校准验证恢复确保校准有效，并且创建的标准准确。

果汁分析结果如图 1 所示。使用 Titan MPS 消解系统，分析用的样品可简易快速制备。与一般开放式容器消解过程相比，这大大节省了时间，而且，如样品数据和加标回收率所示，微波消解提供了非常一致的样品制备性能。样品本身的分析数据和果汁标签上提供的数据一致，也表现了在单次分析中，Avio 200 ICP-OES 准确分析元素浓度变化较大的样品的能力。有趣的是，我们选择的一种橙汁中添加了 Ca，而且分析确实显示，这种样品的 Ca 含量明显更高。结果还显示了果汁鸡尾酒(蔓越莓汁 A)和纯果汁(蔓越莓汁 B)之间的区别，前者是一种加糖的混合果汁饮料，后者是纯果汁，相比果汁鸡尾酒，后者的元素浓度始终更高。各种样品中的元素分布凸显了鲜果中不同的营养平衡如何转化为最终产品中的营养成分，怎么监控和测量这些营养成分对产品质量和标签准确性极为重要。

表 6. 校准结果。

元素	相关系数	最初校正确认标准品浓度 (mg/L)	测量得到的最初校正确认标准品浓度	最初校正确认标准品 (回收率%)
Ca	0.99998	10.0	10.8	108
Cu	0.99995	0.100	0.106	106
Fe	0.99999	0.100	0.099	99
K	0.99999	10.0	10.6	106
Mg	0.99989	10.0	10.9	109
Mn	0.99999	0.100	0.098	98
Na	0.99999	10.0	10.6	106
P	0.99969	10.0	10.6	106
S	0.99991	10.0	10.5	105
Zn	0.99995	0.100	0.098	98

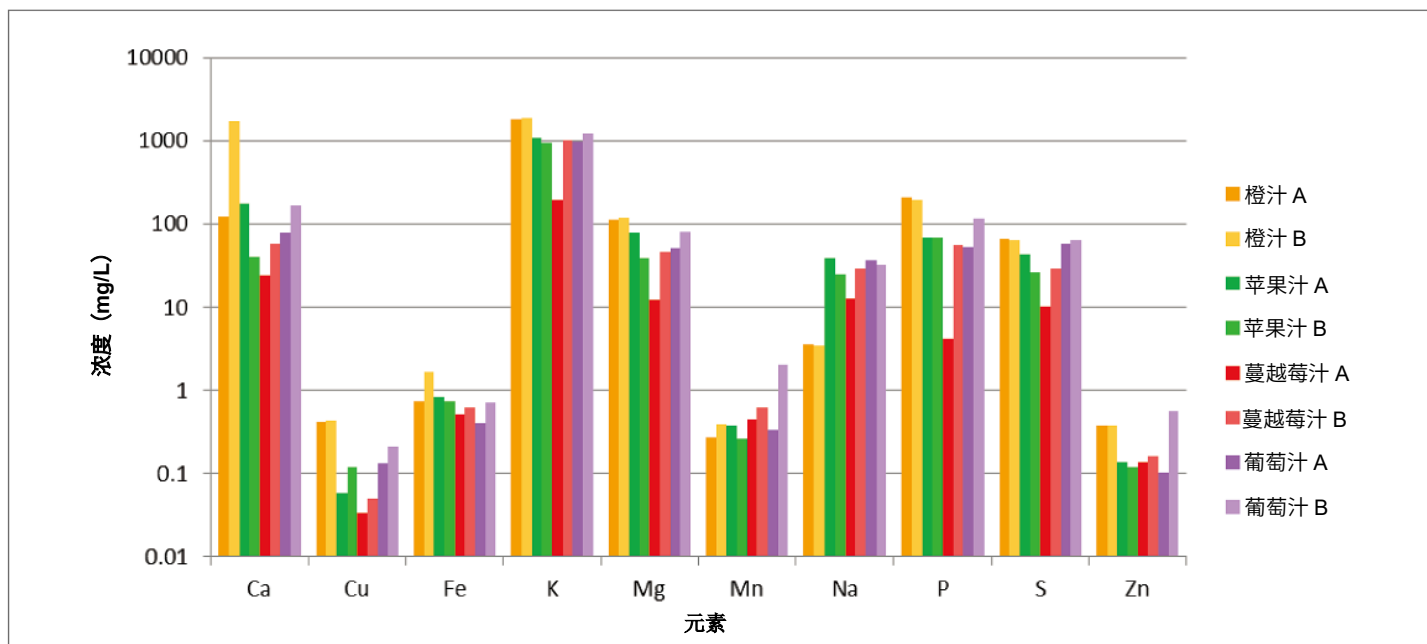


图 1. 果汁样品分析结果

Avio 200 有着大动态范围和双视图能力,因而没有必要对样品进行额外稀释,降低高元素浓度。这意味着所有元素在单次分析中测量,准备的样品不需要多次稀释,且不需要多次分析测量元素。这会提高生产率和样本通量。Avio 200 ICP-OES 对大浓度范围的极佳线性,对每种元素的合适范围浓度进行的简单校准,确保每个样品可在单次分析过程中完成分析。

为了评估各种果汁里残留的基质效应和核查整个样品制备方法,所有果汁样品在消解前加入标准物质,其中元素浓度如表 7 所示;由此产生的加标回收率如图 2 所示。果汁样品中钾的浓度相对于加标浓度水平来说很高,因此回收值不包含钾。其他所有加标回收率在计算值的 10%以内,验证了 Titan MPS 消解的能力和品质,消除了对每个样品基质匹配的需要也不需要标准加入法来获得准确的结果。

表 7. 消解前加标水平。

元素	加标浓度 (mg/L)
Cu, Fe, Mn, Zn	2
Ca, K, Mg, Na, P, S	50

## 结论

这项工作已经证明 Avio 200 ICP-OES 能可靠有效地分析各种果汁样品中各种浓度范围内的元素。与火焰原子吸收光谱仪相比,Avio 200 光谱仪有额外能力提供更高的多元素样品通量,同时对元素进行简单的分析,这对于火焰原子吸收光谱仪来说是很难的挑战(例如对磷和硫)。

与电热板或石墨消解相比,使用 Titan MPS 微波消解系统简化了样品制备,同时为实验室提高了通量和生产率。完全消解样品的能力免去了基质匹配校准标准的需要,从而简化分析。

使用 Titan MPS 消解系统样品并用 Avio 200 ICP-OES 分析,这是对果汁中的营养元素进行快速、简便而准确分析的理想组合。

## 参考文献

- Spivey, Nick, "Analysis of Micronutrients in Fruit Juice Using FAST Flame Sample Automation for Increased Sample Throughput", Application Note, PerkinElmer, 2015.

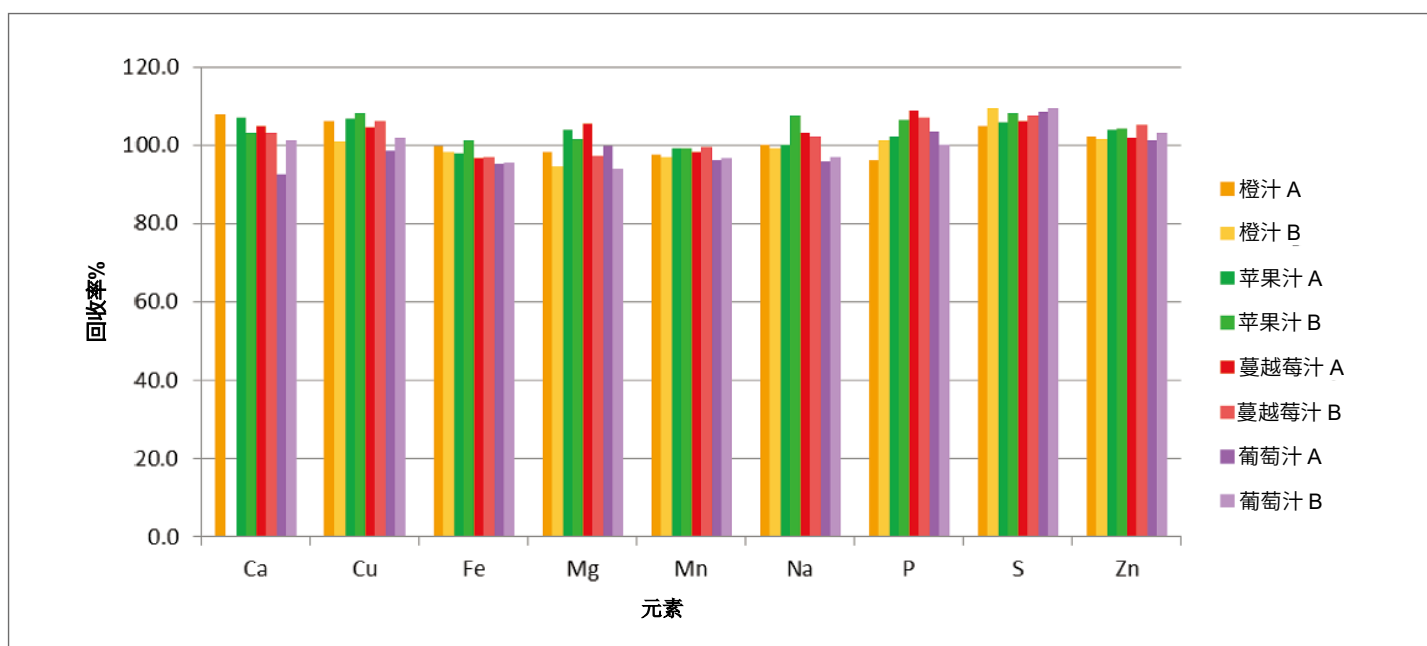


图 2 果汁样品中的加标回收率。

## 使用的消耗品

Avio 200 ICP-OES	
配件	货号
红色/红色聚氯乙烯泵管	09908585
黑色/黑色聚氯乙烯泵管	09908587
橙色/绿色聚氯乙烯泵管	N0777110
内部标准工具箱	N0774068
自动进样器管	B0193233(15mL) B0193234(50mL)
仪器校准标准 2 (100 mg/L)	N9301721
磷标准溶液 (1000mg/L)	N9303788(125mL) N9300139(500mL)
硫标准溶液 (1000mg/L)	N9303796(125mL) N9300154(500mL)

Titan MPS 消解系统	
配件	货号
标准 75mL 消解容器的消耗品工具箱	N3132000
标准 75ml 消解容器安全隔膜 (25 个)	N3132001
标准 75ml 消解容器加压密封件	N3132002
消解容器 (10 件)	N3132002
气体密封歧管端盖塞	N3134004
标准 75ml 消解容器单唇密封成型工具	N3132015
标准 75ml 消解容器 8 点唇密封成型工具	N3132014

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](http://www.perkinelmer.com.cn)

欲获悉全球办事处的完整清单，请登录 [www.perkinelmer.com/ContactUs](http://www.perkinelmer.com/ContactUs)

版权©2020，珀金埃尔默公司。版权所有。PerkinElmer®是珀金埃尔默公司的注册商标。所有其他商标属于相应所有者的财产。



## ICP-发射光谱学

作者:

Ken Neubauer

Nick Spivey

PerkinElmer, Inc.

Shelton, CT



## 使用 Avio 200 ICP-OES 分 析牛奶中的微量营养元素

### 引言

牛奶不仅是儿童重要的营养物来源，对成人来说也是一样。由于其重要性，牛奶有几种不

同的形式：新鲜的、盒装的(超高温处理的)、粉末状的和蒸发的。各种食用形式全球不同，它们取决于地理、文化和气候等因素。

牛奶中营养成分的分析是监测牛奶质量的一个重要方面。微量营养元素既可以天然存在，也可以加进强化牛奶里，反映了市场需求，并且在某些情况下，还反映了监管要求。监管监督和强制添加营养物质的做法仍在继续，各组织都在努力防止全身性营养不良，确保牛奶不掺杂质。民众还要求监测微量营养素来改善牛奶质量，并在市场上选择强化食品而不是非强化食品。

对于牛奶制造商来说，内部质量控制和外部监督的可强有力地提高快速、准确和简易地监测其产品中营养成分的能力。另外，营养成分标签指南也要求准确地评估营养物质，以便遵从法规要求。

电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) 在多元素分析中一直都是很受欢迎的，其检测能力适用于营养分析、大动态范围和快速的多元素分析，并具备稳定的操作条件。火焰原子吸收 (AA) 系统，节约成本、简易和单一元素的分析速度，是无法取代的一种选择<sup>1</sup>。然而，使用火焰 AA 测量多元素要求每个样本的每种元素进行单独而重复的分析，这就消除了火焰 AA 多元素分析的速度优势。

这项工作使用 PerkinElmer Avio™ 200 ICP-OES 分析各种商业乳制品中的微量营养素，并使用 PerkinElmer Titan MPS™ 微波样品制备系统制备样品。

## 实验

### 样品和样品制备

样品是从当地市场购买的，选择这些样品来代表常见的牛奶品种，有新鲜的也有不易腐败的。所分析的样品包括全脂、降脂和脱脂的鲜奶、淡奶、盒装奶和奶粉，以及 NIS™ SRM 1549a 全脂奶粉。所选的分析元素是乳品和乳制品中常见的营养成分。

牛奶样品分析的制备，使用珀金埃尔默 Titan MPS 微波消解系统进行密闭容器微波消解。使用的消解方法、样品参数和试剂列于表 1 和表 2 里。称量样品放进消解容器，然后加入试剂和样品标准物质。然后，样品和试剂在容器中开放放置 10 分钟，让所有早期反应安全发生，然后密封并放入 Titan MPS 进行消解。在消解结束后，用去离子水 (DI) 冲洗三次样品，然后移出消解容器，放入样品瓶中进行分析。

表 1 Titan MPS 消解方法。

步骤	设置温度 (°C)	压力范围 (bar)	预热时间 (min)	保持时间 (min)	功率限制 (%)
1	140	35	10	2	80
2	195	35	3	20	100
3	50	35	1	20	0

表 2 消解信息。

参数	体积
使用的试剂	2.5mL HNO <sub>3</sub> (70%) +7.5mL 去离子水
初始样品体积	1g
最终溶液体积 (稀释后)	50mL

## 仪器条件

所有分析是在 Avio 200 ICP-OES 上进行的。表 3 和表 4 概述了牛奶样品分析的相关元素和仪器条件。使用的标准进样系统，含 Meinhard®玻璃雾化器和隔板玻璃旋风喷雾室。对于分析，每个元素使用 0.1-5 秒的自动积分范围。这一宽范围允许 Avio 200 光谱仪自动确定每个元素的最佳积分时间：更高浓度的分析物用更短时间读取，而更低浓度的元素使用更长的积分时间。这种能力很大程度上减少了样品分析时间，加上低氩气消耗(8 L/min)，在考虑氩气成本时，可显著节约成本。

外部校准标准用 5%硝酸(v/v)从多元素原液和两种单元素标准液按列于表 5 中的浓度配制。校准标准包括两个范围，确保最大程度确定高低水平的元素。选择标准的最终硝酸浓度 (5%) 与消解样品和稀释样品中的酸浓度相配。将钇(Y)按 0.5ppm 的内标浓度添加到所有溶液中。

表 3 Avio 200 ICP-OES 仪器参数。

参数	要求
雾化器	Meinhard 玻璃类型 K1 (零件号 N0777707)
雾室	挡板式玻璃旋流雾室 (零件号 N0791352)
样品提升率 (mL/min)	1.0
射频功率	1500
雾化气 (L/min)	0.70
辅助气 (L/min)	0.2
等离子气体 (L/min)	8

表 4 方法参数

元素	波长 (nm)	等离子体视图	积分范围 (sec)
Ba	455.403	径向	0.1-5
Cu	317.933	径向	0.1-5
Fe	238.204	轴向	0.1-5
K	766.490	径向	0.1-5
Mg	285.213	径向	0.1-5
Na	589.592	径向	0.1-5
P	178.221	轴向	0.1-5
S	181.975	轴向	0.1-5
Sr	407.771	径向	0.1-5
Zn	206.200	轴向	0.1-5
Y(内部标准)	371.029	轴向和径向	0.1-5

表5 校准标准。

元素	标准 1 (mg/L)	标准 2 (mg/L)	标准 3 (mg/L)	标准 4 (mg/L)
Ba, Fe, Sr, Zn	50	100	----	----
Ca, K, Mg, Na, P, S	----	----	1	10

### 结果与讨论

尽管牛奶样品存在差异(脂肪含量、密度、形式), 但 Titan MPS 消解系统能够使用最少量的试剂简单快速地制备样品进行分析, 与一般的开放式消解相比, 节省了大量时间。所有的消解都产生了清澈的溶液, 表明消解完全。

为了确定该方法的准确性, 对 NIST™ 1549a 全脂奶粉进行了分析, 结果见表 6。因为其高脂肪含量和浓缩(粉末)形式, 该样品的分析最具挑战性。尽管如此, 所有回收率均在认证值的 10% 以内, 证明了该方法的准确性高, 并凸显了 Avio 200 ICP-OES 在单次分析中测量大范围变化元素浓度的能力。

确定了准确性后, 分析其他牛奶样品, 结果如图 1 所示。正如预期的那样, 奶粉中的元素浓度最高, 其次是淡奶、盒装奶和鲜奶, 元素含量最低。

表6 NIST 1549a 全脂奶粉的分析。

元素	实验的 (mg/kg)	认证的 (mg/kg)	回收率
Ba	0.530	0.566	94
Cu	9203	8810	104
Fe	1.72	1.8	95
K	11920	11920	100
Mg	845	892	95
Na	3185	3176	100
P	7128	7600	94
S	2239	---	---
Sr	2.04	2.14	95
Zn	33.7	33.8	100

\*参考值

有趣的是, 无论脂肪含量如何, 样品种类(即盒装奶、鲜奶、淡奶或奶粉)中的元素浓度都是一致的。另外, 盒装奶和鲜奶含有的营养水平相同, 表示对盒装牛奶进行的超高温处理(需要在没有冷藏的情况下保持其稳定)不会降低营养质量。这种分析也显示了为什么牛奶是那么重要的食物来源: 营养成分(如钙、钾、镁和钠)以及磷和硫的含量都很高。

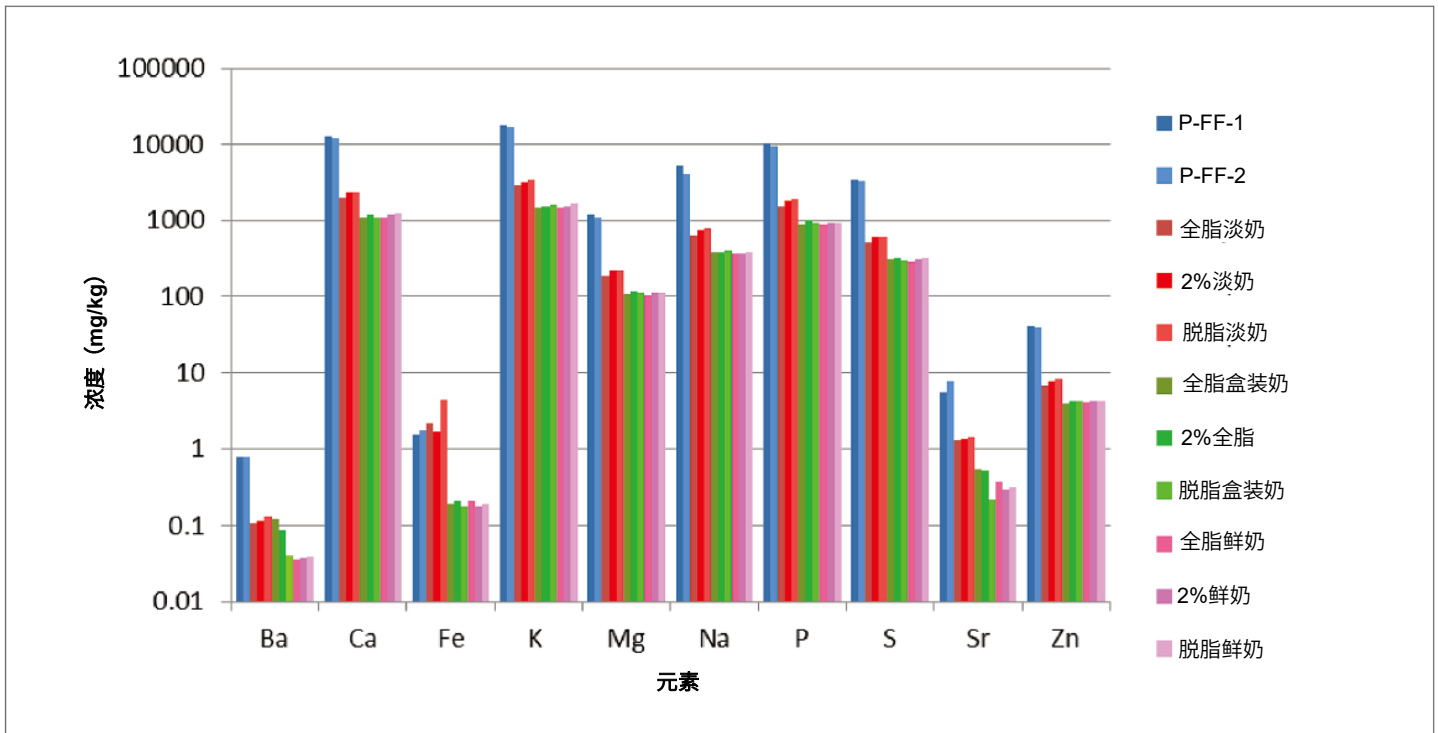


图1 牛奶样品分析结果 (蓝色阴影为奶粉; 红色阴影为淡奶; 绿色阴影为盒装奶; 粉色阴影为鲜奶)。

由于 Avio 200 ICP-OES 具有大动态范围和双向观测能力，因此没有必要专门对每个元素进行稀释。因为校准标准有两个水平（如表 5 所示），每个样品所有元素的分析可以通过单个分析进行。

为了评估各种样品中所有残留的基质效应，所有淡奶、盒装奶和鲜奶在消解前都添加了表 7 所示水平的所有元素。这些加标水平代表了样品制备后的溶液浓度，轻微高于未加标牛奶的浓度。这种标准确保加标水平对于进行分析评价的样品信号有意义。由于 NIST™ 奶粉的分析表明不存在基质效应，因而此奶粉样品未加标。最终的加标回收率如图 2 所示：都在加标值的 10% 以内。Titan MPS 系统提供了有效的消解，样品基质匹配不需要达到良好的加标回收率。

### 结论

这项工作已经证明 Avio 200 ICP-OES 能可靠有效地分析各种牛奶样品中各种浓度范围内的元素。与火焰原子吸收光谱仪相比，Avio 200 光谱仪能提供更高的多元素样品通量，同时对元素进行简单的分析，例如对磷和硫，这对于火焰原子吸收光谱仪来说是很难的挑战。

表 7 消解前加标水平。

元素	加标水平	单位
Ba	10	µg/L
Fe, Sr, Zn	100	µg/L
Mg	5	Mg/L
Na,S	15	Mg/L
Ca,K,P	50	Mg/L

与电热板或石墨消解相比，使用 Titan MPS 微波消解系统简化了样品制备，同时为实验室提高了通量和生产率。完全消解样品的能力免去了基质匹配校准标准的需要，从而简化分析。

使用 Titan MPS 消解系统样品并用 Avio 200 ICP-OES 分析是对牛奶中的营养元素进行快速、简便而准确分析的理想组合。

### 参考文献

- Spivey, Nick, "Analysis of Micronutrients in Milk by Flame Atomic Absorption Using FAST Flame Sample Automation for Increased Sample Throughput", Application Note, PerkinElmer, 2015.



图 2 牛奶样品的加标回收率 (红色阴影为淡奶；绿色阴影为盒装奶；粉色阴影为鲜奶)。

## 使用的消耗品

Avio 200 ICP-OES	
配件	货号
红色/红色聚氯乙烯泵管	09908585
黑色/黑色聚氯乙烯泵管	09908587
自动进样器管	B0193233(15mL) B0193234(50mL)
仪器校准标准 2 (100mg/L)	N9301721(125mL)
磷标准溶液 (1000mg/L)	N9303788(125mL) N9300139(500mL)
硫标准溶液 (1000mg/L)	N9303796(125mL) N9300154(500mL)

Titan MPS 消解系统	
配件	货号
标准 75mL 消解容器的消耗品套件	N3132000
标准 75ml 消解容器安全隔膜 (25 个)	N3132001
标准 75ml 消解容器加压密封件	N3132002
消解容器 (10 件)	
气体密封歧管端盖塞	N3134004
标准 75ml 消解容器单唇密封成型工具	N3132015
标准 75ml 消解容器 8 点唇密封成型工具	N3132014

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](http://www.perkinelmer.com.cn)

欲获悉全球办事处的完整清单，请登录 [www.perkinelmer.com/ContactUs](http://www.perkinelmer.com/ContactUs)

版权©2020，珀金埃尔默公司。版权所有。PerkinElmer®是珀金埃尔默公司的注册商标。所有其他商标属于相应所有者的财产。





## 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）<sup>1</sup>，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™, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ≥ 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和水加入量。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<sup>2</sup>。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<sup>3</sup>。

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

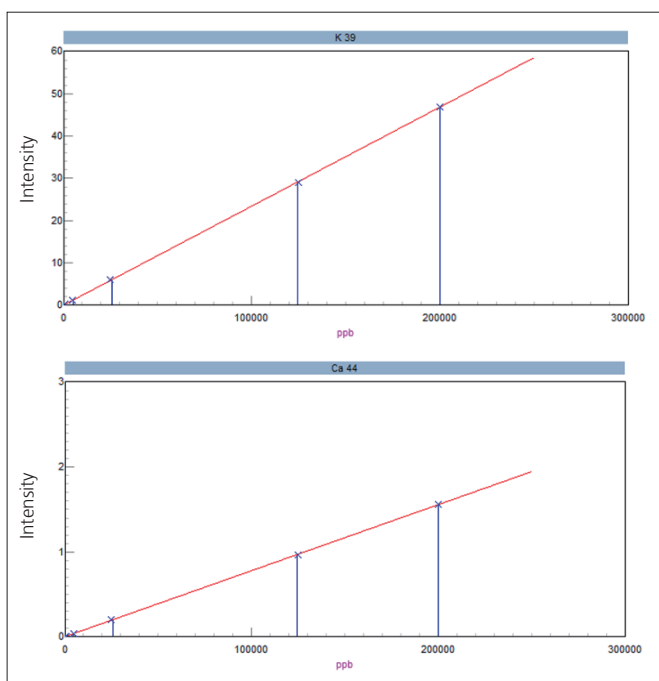


图 1. K 和 Ca 的校准曲线

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 $\mu\text{L}$ /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) 》<sup>4</sup> 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 ML<sup>5</sup>。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

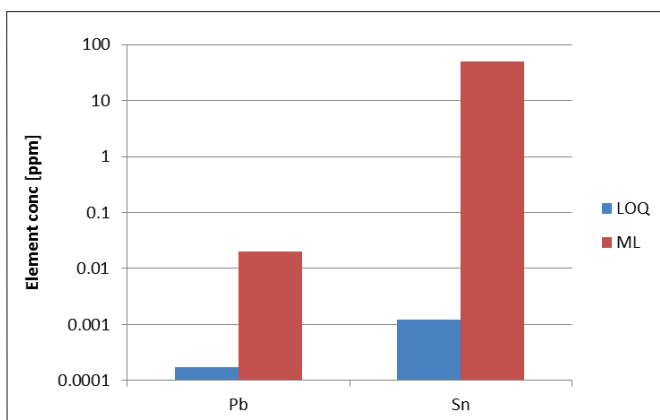


图 2. 铅和无机锡的定量限值 (LOQ, 10 倍 SD) vs. 最高水平 (ML), 论证了该方法的灵敏度

### 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。

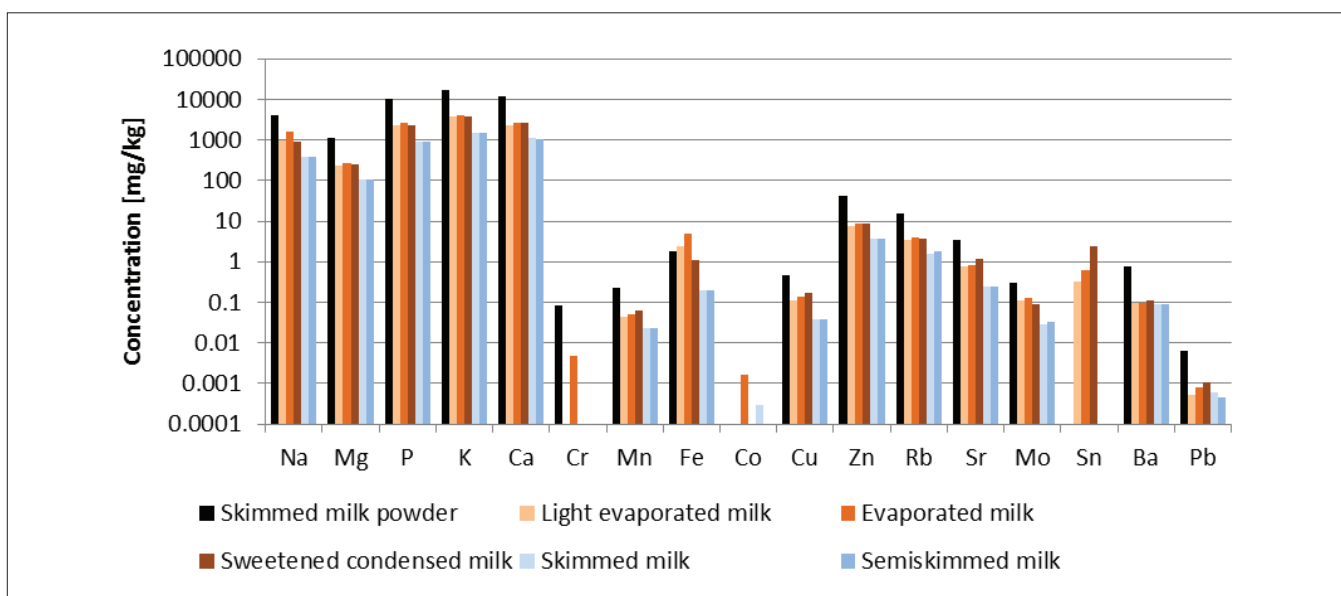


图 3. 实际样品分析结果 (黑色: 奶粉; 橙色: 脱水牛奶; 蓝色: UHT 牛奶); 未标出小于 LOQ 的值

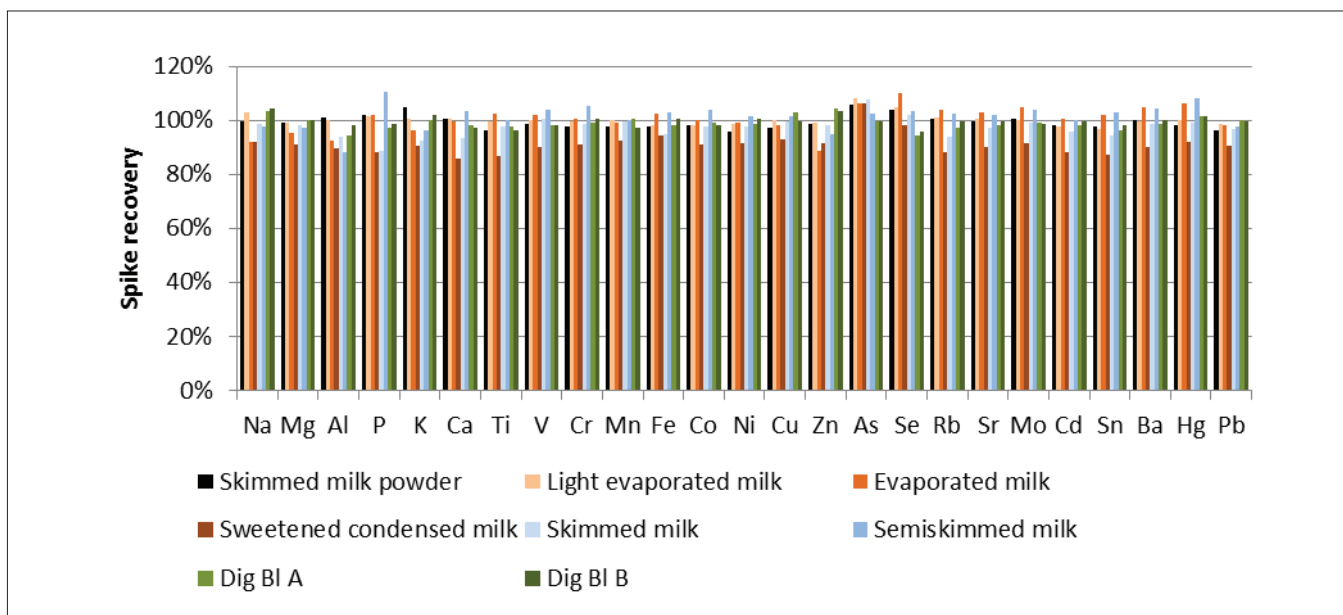


图 4. 实际样品的加标回收率（黑色：奶粉；橙色：脱水牛奶；蓝色：UHT 牛奶；绿色：消解空白）

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。

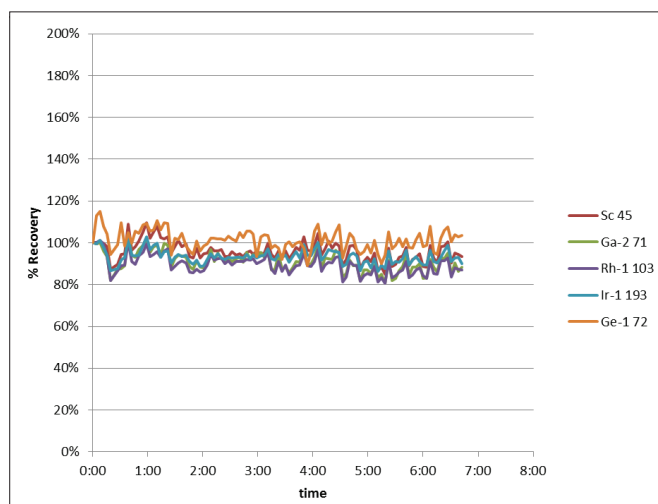


图 5. 在 6.5 小时的分析过程中的内标回收率

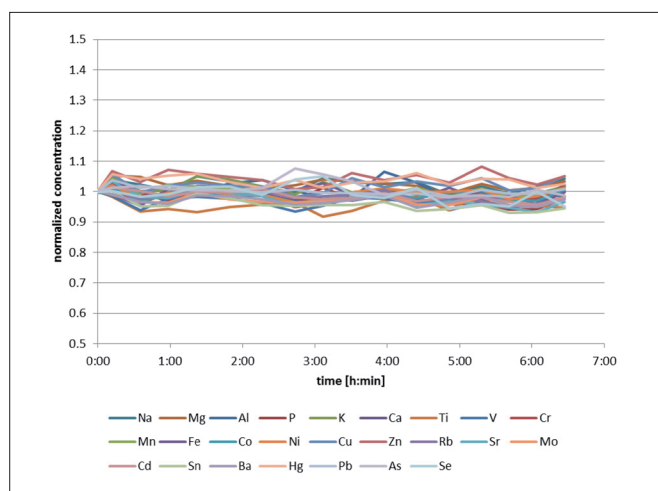


图 6. 分析牛奶样品超过 6.5 小时后的核查标准回收率

## 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](http://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](http://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

## 原子吸收

作者

Praveen Sarojam, 博士

PerkinElmer 公司

谢尔顿, CT 06484 美国

# 石墨炉原子吸收 光谱法分析 茶叶中的铅、镉 和砷

## 简介

全世界大约有一半人都以茶叶做饮料。它被广泛种植和消费在亚洲东南部。茶叶富含许多痕量无机元素<sup>[1][2]</sup>, 其中许多必需元素是维持人体健康必不可少的, 而一些有毒元素也同样存在茶叶中。这些归因于土壤的污染, 杀虫剂和化肥的使用, 以及工业活动。我们很少获得有关茶叶安全及成品茶受重金属污染方面的信息。由于茶叶的消耗量巨大, 所以了解其有毒重金属的含量是非常重要的。

近年来, 痕量重金属的毒性和它对人类健康以及环境的危害受到了相当的重视和关注。在众多重金属中, 铅(Pb)、镉(Cd) 和砷(As)的毒性显著, 甚至在很低的浓度都对人体健康造成危害。它们的固有毒性具有以下特点: 倾向性的积聚在食物链中并且很难通过排泄系统排出体外<sup>[3]</sup>。高于重金属允许水平以上, 可引起血压高, 疲劳, 以及肾脏和神经系统疾病。研究表明重金属还会对生殖系统造成有害影响<sup>[4]</sup>。分析茶叶中的重金属一个主要挑战就是: 分析物的水平极低而基质水平又非常高。多年来, 石墨炉原子吸收分光光度法(GFAAS)已经被确立为进行此项分析的可靠首选的方法。使用纵向塞曼背景校正和基体改进剂, 在进行高基质样品如茶叶检测时, 有助于得到非常低的检出限, 对于这种分析, 石墨炉原子吸收光谱是不可缺少分析工具。



## 实验条件

### 仪器

测量使用PerkinElmer® PinAAcle™ 900T原子吸收光谱仪(谢尔顿, CT, 美国)配以用于原子吸收的直观的WinLab™32 软件,在微软公司Windows™ 7操作系统中运行。该软件具有用于样品分析,报告和数据完成以及确保符合规范的所有工具。用于本分光光度计的高效光学系统和固态检测器可以提供卓越的信噪比。纵向塞曼扣背景效应用于石墨炉分析提供了其他塞曼系统无法达到的损失极轻的准确校正。横向加热石墨原子化器 (THGA) 技术可以在整个石墨管长度上提供均匀一致的温度。这些技术消除了高基体样品分析时固有的记忆效应,从而去除干扰。所有测定均使用热解涂层石墨管(序列号: B3000655)。仪器条件在表1中给出。石墨炉升温程序列于附录1中(第5页)。加热进样器可用于铅的测定,也可

用于镉和砷的测定。高性能微波样品制备系统用于微波辅助消解(见表2)。样品消解使用10个100毫升耐高压的聚四氟乙烯管进行。



图1. PerkinElmer PinAAcle 900T 原子吸收光谱仪

表1 使用PinAAcle 900T石墨炉原子吸收方式分析茶叶的优化参数

分析元素	Pb	Cd	As
波长(nm)	283.3	228.8	193.7
狭缝(nm)	0.7	0.7	0.7
方式	AA-BG	AA-BG	AA-BG
曲线	线性, 过零点	线性, 过零点	线性, 过零点
灯	EDL	HCL	EDL
电流(mA)	440	3	380
标准点(μg/L)	5,10,15,20	0.5,0.75,1,2	10,20,30,40
相关系数	0.9991	0.9996	0.9989
读数时间(sec)	3	5	3
测量方式	峰面积	峰面积	峰面积
进样温度(°C)	90	20	20
进样体积(μL)	20	20	20
基体改进剂	0.05mgNH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 0.003mgMg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.05mgNH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 0.003mgMg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.005mgPd 0.003mgMg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
基体改进剂体积(μL)	5	5	5

表2. 微波消解程序

步骤	1	2
压力(瓦特)	1000	0
坡升时间(min)	10	0
持续时间(min)	10	20
称样量(mg)	~500	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mL)	1.0	
HNO <sub>3</sub> (mL)	7.0	
温度(°C)	180	

## 标准物质, 化学试剂和标准参考物质

PerkinElmer公司用于铅、镉和砷测定的单元素标准物质, 作为标准储备液用来制备工作曲线(序列货号分别为Pb: N9300128; Cd: N9300107; As: N9300102)。工作曲线是在独立的锥形的聚丙烯瓶(序列号: B0193233 15mL锥形瓶; B01932334 独立式的50mL锥形瓶)中经系列容积比稀释制备而成。ASTM®1型水(Millipore®过滤系统过滤, 美国密理博公司®, 比尔里卡, 马萨诸塞州), 使用0.2%的硝酸(Tamapure®, 多摩化学试剂公司, 日本)酸化, 同时也用于标准空白和所有稀释液。30%的过氧化氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (日本东京Kanto化学试剂公司) 和硝酸同时用于样品消解。基体改进剂制备由含10% NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (货号 N9303445), 1% Mg 如: Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (货号 B0190634)和1% Pd (货号 B0190635) 的储备液, 用0.2% HNO<sub>3</sub> 稀释而来。基体改进剂由AS 900自动进样器自动添加到每个标准管, 空白管和样品管中, AS 900自动进样器是PinAAcle 900T光谱仪的一部分。

## 样品和标准物质的制备

塑料管使用10%的HNO<sub>3</sub>溶液浸泡24小时以上, 然后用大量去离子水冲洗干净后使用。聚丙烯自动进样杯(货号 B3001566)用20%的硝酸浸泡过夜, 并在使用前用0.5%的硝酸彻底冲洗, 以减少样品的污染。在开始样品分析前, 所有的金属离子的测定都要制作5个标准点的标准曲线(4个标准点加1个空白点), 并且保证标准曲线的相关系数r<sup>2</sup>大于0.998。NIST® 1568a 有证参考物: 大米粉中的痕量金属, 用于验证方法。三个牌子的茶叶样品均购于新加坡的超市(铁观音茶叶, 日本绿茶和龙井绿茶)用于实验分析。准确称取0.5克左右的样品或标准参考物质, 每个样品均称取两份, 作为平行样。将称取的样品转移至微波消解罐中, 样品消解方法(表2)参照美国国家环保署制定的3052方法执行。消解后的样品用0.2%的HNO<sub>3</sub>稀释定容至25mL的聚丙烯管中。

## 结果和讨论

在石墨炉原子吸收光谱法实验中, 对于存在于复杂基体的样品中的低浓度的分析物来说, 获得可重复性的结果是一项具有挑战性的任务。样品导入系统在优化瞬时信号的稳定性方面起了非常重要的作用。PinAAcle 900T光谱仪采用了独特的内置摄像头监测样本导入石墨管的全过程。使用石墨炉照相机, 可以简单且容易的定位进样针进入石墨管的正确深度, 从而可获得高重复性的进样。在使用恒温平台石墨管(STPF), 采用纵向塞曼背景校正和自动基体修正等条件下, 分析茶叶中低水平的元素几乎毫不费力, 且几乎没有样品基质中共存元素的干扰。建立的方法通过标准参考物质(CRMs)的分析来验证其有效性(表3)。方法的检出限(MDLs)计算见(表4), 计算基于测定的七次试剂空白的标准偏差(Student's t检验, t值= 3.14, p = 0.02), 同时还考虑到了样品稀释了50倍的因素。这种检出限的获得是基于常规的检测条件获得的。这一极其低的检出限的获得表明了PinAAcle 900T原子吸收分光光度计有能力分析复杂基质的被测物。

表3. 石墨炉原子吸收法分析标准参考物

分析元素	NIST® 1568a 大米粉	
	标准值(μg/g)	测定值(μg/g)
Pb	<0.010	0.0093
Cd	0.022±0.002	0.020±0.004
As	0.29±0.03	0.24±0.02

表4. 估计方法的检出限(MDLs)

分析元素	检出限(μg/L)
Pb	9.5
Cd	2.35
As	9.5

茶叶中含有一些稳定性不同的有机物质, 以及一些难溶解的矿物杂质成分。不完全矿化的样本在微波消解过程中可能会给分析物转移到溶液的过程造成困难, 从而导致测定中的光化学干扰<sup>[5]</sup>。使用浓硝酸及过氧化氢矿化茶叶, 可使样品得到完全消解, 这可由标准参考物 (表3) 中分析元素的测定值来证实。同时还进行了消解后加标回收实验, 结果列于表5中。实验获得的消解后加标回收率的值表明没有来源于基质中的对分析元素信号的干扰。表6中的结果表明: 所有分析样品中的铅、镉和砷的水平都在允许限值 (分别为10 mg/kg, 0.3 mg/kg和10mg/kg) 以内, 这是由美国FDA制定的可食植物部分中该元素的限量。结果证实, 经微波消解酸溶解后, 使用石墨炉原子吸收光谱仪, 测定茶叶中的砷、镉和铅不受任何干扰。

表5. 消解后加标回收率(%)

分析元素	Pb	Cd	As
铁观音茶叶	102	96	98
日本绿茶	92	100	99

表6. 茶叶混合物中有毒金属的检测结果(mg/kg) – 每个样品都进行两次重复测定(n=2)样品和并行样品

分析元素	Pb		Cd		As	
	样品	平行样	样品	平行样	样品	平行样
铁观音茶叶	0.68	0.88	0.032	0.026	0.038	0.047
日本绿茶	0.23	0.27	0.021	0.025	<MDL	<MDL
龙井绿茶	0.88	0.95	0.058	0.064	<MDL	<MDL
美国FDA限值	10		0.3		10	

## 结论

在当今, 食物原料中的有毒物质比以往任何时候都受更大的关注。近年来, 更加强调有毒元素含量。本实验建立了使用微波-辅助样品消解系统消解样品, 使用PinAAcle 900T原子吸收分光光度计, 石墨炉原子吸收光谱法, 准确测定茶叶中的砷、镉和铅的方法。加标回收率和标准参考物的分析表明了方法的准确度, 检出限证明了方法的稳定性和精密度。PinAAcle 900Z (单一纵向塞曼石墨炉) 分光光度计也可用于此项分析。

## 参考文献

- [1]. F. Shen, & H. Chen. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 80, (2008) 300-304.
- [2]. M. Ö. Mehmet, Ü. Ahmet, U. Tolga & A. Derya, Food Chemistry, 106, (2008) 1120–1127.
- [3]. O. Sadeghi, N. Tavassoli, M.M. Amini, H. Ebrahimzadeh, N. Daei, Food Chemistry 127 (2011) 364–368.
- [4]. H. Mubeen, I. Naeem, A. Taskeen and Z. Saddiqe, New York Science Journal, 2 (5) (2009) 1554-0200.
- [5]. I. Baranowska, K. Srogi, A. W. ochowicz, K. Szczepanik, Polish Journal of Environmental Studies, 11( 5) (2002) 467-471.

## 附录I-石墨炉升温程序

表7. 铅(Pb)的石墨炉程序

分析元素	步骤	温度°C	坡升时间(sec)	持续时间(sec)	瞬时气流(mL/min)	气体类型
Pb	1	110	1	30	250	氦气
	2	130	15	30	250	氦气
	3	850	10	20	250	氦气
	4	1600	0	5	0	-
	5	2450	1	3	250	氦气

表8. 镉(Cd)的石墨炉程序

分析元素	步骤	温度°C	坡升时间(sec)	持续时间(sec)	瞬时气流(mL/min)	气体类型
Cd	1	110	10	30	250	氦气
	2	130	15	30	250	氦气
	3	500	15	35	250	氦气
	4	1500	0	3	0	-
	5	2450	1	3	250	氦气

表9. 砷(As)的石墨炉程序

分析元素	步骤	温度°C	坡升时间(sec)	持续时间(sec)	瞬时气流(mL/min)	气体类型
Cd	1	110	5	30	250	氦气
	2	130	20	30	250	氦气
	3	800	15	40	250	氦气
	4	1200	15	30	250	氦气
	5	2200	0	5	0	-
	6	2450	1	3	250	氦气

## 附录II - 各分析元素的标准曲线图

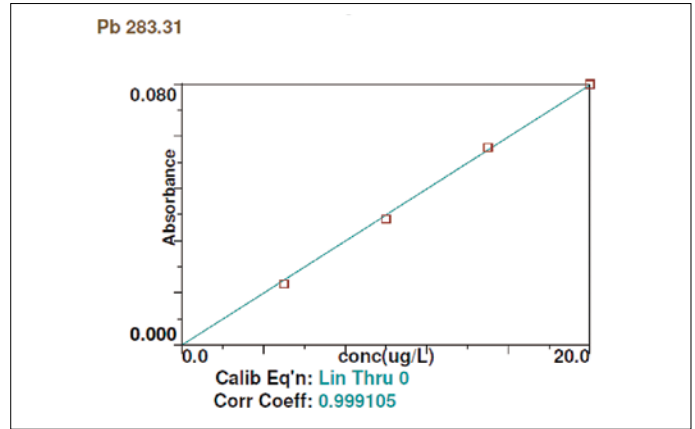


图2. 铅(Pb)的标准曲线.

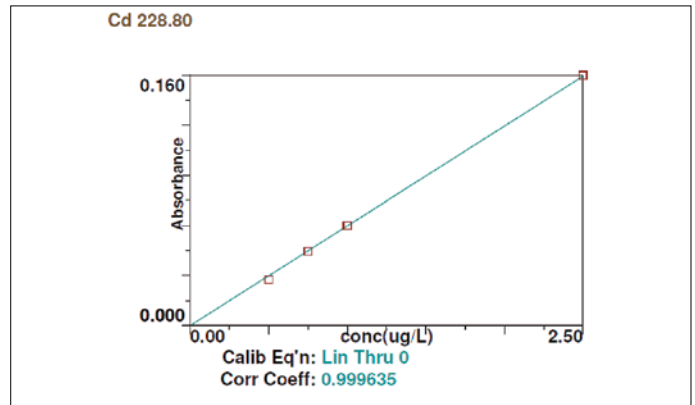


图3. 镉(Cd)的标准曲线

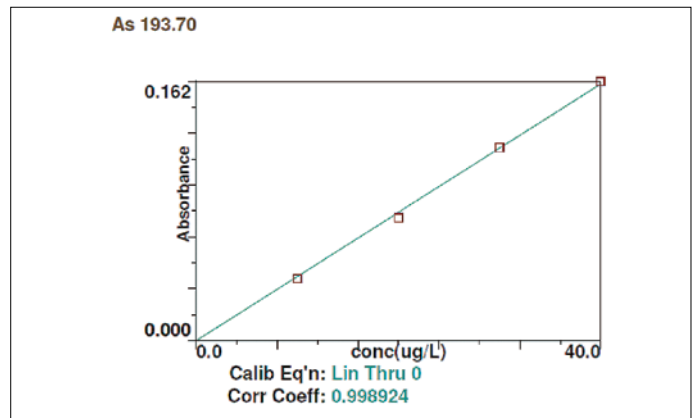


图4. 砷(As)的标准曲线

PerkinElmer, Inc.

珀金埃尔默仪器(上海)有限公司

地址: 上海张江高科园区李冰路67弄4号

邮编: 201203

电话: 800 820 5046 或 021-38769510

传真: 021-50791316

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>

版权所有 ©2012, 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所有者或所有者的财产。

## Atomic Absorption

作者:

Jijun Yao

Renkang Yang

Jianmin Chen

PerkinElmer, Inc.  
Shelton, CT 06484 USA

## 采用石墨炉原子吸收 光谱法测定不同乳制品 中的铅

### 前言

牛奶是人类最基本的食物组成之一，无论其是以原始的形态出现还是以各种乳制品出现。2008年婴儿配方奶粉被污染的丑闻一旦在中国公开后，国家加大了公众对污染可能性的意识，并加强了监管

乳制品的严格性。中国现在面临的要求是，无论是国内还是国外，都需要改善食品安全。众所周知，铅是有毒的元素，会损害神经系统，对年幼的儿童会产生众多不利的影 响，这也是自70年代以来它一直是备受关注的原 因。

根据世界卫生组织 (WHO) 标准，铅在饮用水中允许的上限为10 ug/kg (ppb)。以下深入审查毒理学文献中显示，中国对于婴儿配方奶粉 (ppb湿重) 中铅含量上限为20 ug/kg (使用牛奶作为原料，取适量准备投入使用的产品，将奶粉溶解为液体奶以后测定)，对于新鲜牛奶中铅的限量为50 ug/kg。

历年以来，对于铅的分析，石墨炉原子吸收光谱法 (GF-AAS) 都是主流的方法之一。目前，中国监管部门认可的进行铅分析的标准方法中，石墨炉原子吸收光谱法被认定为食品检测的强制仲裁方法。为了更好地保护消费者，所用的分析方法应该具备灵敏度高，效率高而且成本低等特点，以便监测工作能更有效地完成。石墨炉作为一种成熟的技术，通俗易懂，而且在常规实验室中使用较为频繁，因此非常适合用于此项检测。样品制备对于整个实验分析来说起着至关重要的作用，而且也是整个过程中最为耗时的一个部分。

通常来说,牛奶是成乳液或带有水流基体的乳脂球胶体状态。原奶的详细成分会因动物种类的不同而有差别,但是它们都包含有乳糖,脂肪,蛋白质,矿物质以及维生素等。正是由于这些复杂基体的存在,在测定样品前,通常建议对牛奶样品进行微波消解或者加热酸消化处理,以达到完全分解牛奶样品的目的。然而,这种做法将消耗很多的时间,而且当样品溶液中的铅含量在ug/kg时,对于整个前处理过程的质量控制要求非常严格,相比简单的稀释来说,对于试剂空白的要求及环境的要求也更为严格。

为了克服这些问题,此实验建立了一种简单的采用直接稀释的方法用于样品的制备,然后采用石墨炉原子吸收光谱法进行自动分析。这种方法最大限度减少了样品制备的时间,并减少了潜在污染的来源,而且保证的分析的速度。

## 实验条件

### 仪器

采用带有火焰和纵向塞曼石墨炉的珀金埃尔默PinAAcle 900 T型原子吸收光谱仪(见图1)用于不同牛奶样品中铅含量的测定。PinAAcle 900T采用横向加热的方式与纵向塞曼相配合,使整个石墨管的管长方向上温度分布均匀且恒定。这完全实现了恒温平台石墨炉技术(STPF)在石墨炉分析中的应用,当分析悬浮液样品时,我们可以采用水溶液的标准曲线来校准样品中的复杂基体并获得准确可靠的结果。且记忆效应及潜在干扰的减少可以提高样品的吸收信号。



图 1. 带有AS900石墨炉自动进样器的 PinAAcle 900T 原子吸收光谱仪

仪器配有AS 900自动进样器,实验使用珀金埃尔默铅空心阴极灯(货号: N3050157)作为光源。在所有的测量过程中均使用到标配的石墨管(货号: B0504033)和1.2 ml的聚丙烯自动进样器样品杯(货号: B0510997)。仪器采用WinLab 32软件进行控制,该软件时在微软Windows 7操作系统下运行的。PinAAcle 900T仪器设置参数总结见表1:

表 1. PinAAcle 900T仪器参数设置

参数	值
波长:	283.3 nm
狭缝:	0.7 nm
灯电流:	10 mA
信号测量:	峰面积
测量类型:	AA-BG
测量时间:	5 s
重复次数:	3
校准点:	4, 10, 15, 20 $\mu\text{g/L}$
进样体积:	16 $\mu\text{L}$

### 样品采集

本实验一共调查了6种不同乳制品的15个样品,代表了中国商品化牛奶的主要类型,包括奶粉,脱脂奶粉,全脂奶,低脂奶,儿童牛奶和酸奶。所有的样品均是从原始包装中采集到密封洁净的聚乙烯袋中,分别标注好并送往实验室冷藏保存,直到分析。

### 样品制备

所有溶液的配制均使用的是从MiliQ-Element系统(Millipore, Milford, MA, USA)中出来的超纯去离子水(DI)。优级纯或更高级别的硝酸(69-70%)和双氧水(30%)(晶锐化工有限公司,江苏,中国)。无金属的聚丙烯瓶和吸管,在使用前用约5%的稀硝酸进行预清洗并用去离子水冲洗干净。

对于接下来的石墨炉原子吸收分析,使用非离子型活性剂Triton X-100,用0.5%的硝酸将其稀释成0.1%的浓度,作为日后实验中的稀释剂和空白。

准确称取1 g液体奶或固体奶粉样品, 并转移到15毫升锥形聚丙烯管中(货号: B0193233), 随后将其稀释定容到10毫升, 并剧烈震荡几分钟, 以确保均匀性。将制备好的悬浮液立即置于自动进样器中准备分析。这些悬浮液的稳定期能至少超过2天。这种快速稀释测定的方法即使是对于非常有挑战性的全脂奶粉也可以保证稳定时间, 这对于日常的异常核查已足够。空白也是采用一样的程序来进行制备, 除非另有说明, 所有的样品在常规的分析基础上都制备了平行样。

脱脂奶粉和强化型婴儿配方奶粉在制作过程中蛋白含量特征被作了相应的修改, 相比其它任何的奶粉中的蛋白质含量都高, 加入硝酸后容易凝固造成非均匀的悬浮液。因此在这些情况下, 奶粉样品可以分散在0.2-0.5%的Triton X-100溶液中, 短短的10分钟超声有利于将奶粉分散且稳定几个小时, 石墨炉分析结果也较为满意。

为了验证方法的可靠性, 在试验中我们还使用了ICP-MS进行结果的比对, 同时还采用Multiwave 3000高压微波消解系统(PerkinElmer, Inc., Shelton, CT)用于样品的完全消解, 消解过程中使用的是硝酸和双氧水的混合体系。

## 校准

牛奶样品中的铅含量均非常低, 因此所有使用的试剂都必须是优级纯以上的。因此, 本实验中使用的是珀金埃尔默优级纯单元素标准(货号N9303748, 2%硝酸基质中的铅)和基体改进剂(10%硝酸钡货号: B0190635和1%硝酸镁货号: B0190634)。校准曲线采用20 ug/kg的铅标液作为储备液, 通过AS900自动进样器自动进行梯度浓度的配备。

## 方法验证

石墨炉原子吸收测定的程序通过加标回收实验及由美国国家标准与技术研究院(NIST)提供的NIST1549非脱脂奶粉标物及中国计量科学研究院(SRM)的GBW08509a脱脂牛奶标物的测定来进行验证。这两个商品化冻干的标物可被视为任何乳制品的样品。

此外, 这些结果同时也采用传统的消解程序处理样品, 用NexION 300X ICP-MS(PerkinElmer, Inc., Shelton, CT)进行测定来比对。完全消解是采用Multiwave 3000微波消解系统来进行处理的。对于ICP-MS测定的仪器的运行参数参考的是日常建立的程序。

## 结果与讨论

石墨炉的升温程序经过了仔细的优化以确保最小的基体干扰及保证待测元素不会有损失, 详细的升温程序见表2: 由于存在样品基体干扰的风险, 因此在升温程序中附加了一个干燥步骤, 使用干燥的压缩空气作为特殊气体以去除样品中的炭, 一个批次中超过50个样品, 仅仅有一个样品存在炭渣残留的情况。PinAAcle 900 T光谱仪中彩色摄像头对于检查进样针到石墨炉的位置具有非常大的优势, 石墨管中的平台, 在优化干燥和灰化步骤以除去未消解奶基质时, 能很好地确保样品不会发生爆沸和溅射。(第4页图2)

表 2. 使用 THGA 石墨管在PinAAcle 900T上直接测量牛奶样品中铅的升温程序。

步骤		温度. (°C)	爬升时间 (sec)	保持时间 (sec)	内气流量	读数步骤	气体类型
1	干燥	130	5	30	250		普通
2	干燥	150	15	30	250		普通
3	干燥	450	15	15	50		干燥空气
4	灰化	600	10	20	250		普通
5	原子化	1600	0	3	0	X	普通
6	除残	2500	1	5	250		普通

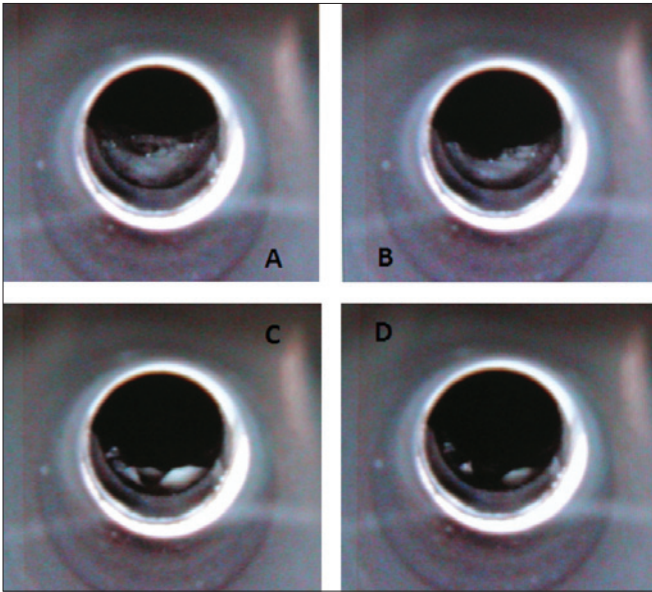


图2. TubeView彩色摄像头中, 石墨管中复杂未消解牛奶样品干燥步骤

因此, 这个可以更简单和快速地进行石墨炉升温程序方法开发。

对于铅的测定, 当使用专利THGA设计的STPF技术时, 能确保温度的均一性, 高的原子化效率, 并有效降低基体干扰, 因此牛奶样品可不经过完全消解即可测定。测定过程中, 每个样品溶液平行测定3次, 采用峰面积积分的方式来获取数据。图3给出了各种溶液峰形图的叠加图。STPF技术的独特优势如下: 即使峰不会在完全相同的时间出峰, 采用峰面积进行计算仍可以获得一致的准确结果。为了验证方法的准确性, 实验中还对NIST 1549无脂奶粉和

NIM GBW0859 a标物进行测定。直接法对两个标物的测定值与标准给出的参考值高度吻合, 结果见表3, 证明了该方法的高精度。同时, 对GBW08509a还进行了加标回收实验, 加入的单标铅分别为储备液浓度的5-, 100和200%, 同样实现了定量回收, 结果见表3:

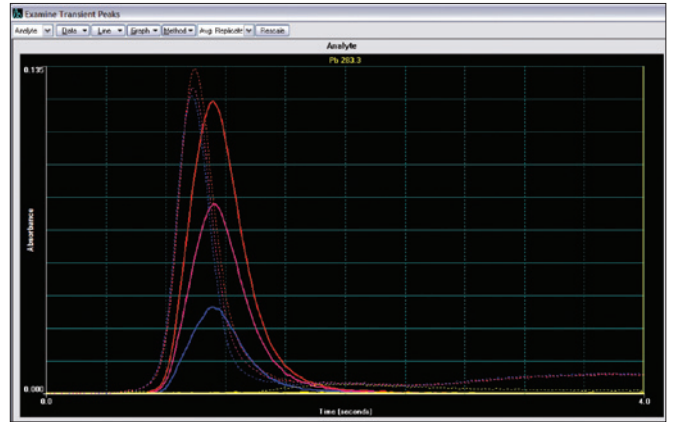


图3.脱脂奶粉中铅的吸收信号及背景信号叠加图。图中蓝色的实线是脱脂奶粉的信号, 图中的紫色实线是样品加标信号峰, 红色的实线是25 ug/kg的标准信号峰, 底部黄色的实线是试剂空白信号。图中的虚线是相应的背景信号。

表3. NIST 1549和GBW08509 a直接测定结果 (ug/kg)

样品	参考值	回收值	期望值	测定值 平均值	回收率 (%)
NIST <sup>®</sup> 1549	19 ±3	0	19	19	101
GBW08509a	24 ±6	0	24	23	95
GBW08509a	24 ±6	12	36	35	96
GBW08509a	24 ±6	24	48	48	99
GBW08509a	24 ±6	48	72	71	98

方法检出限 (MDLs), 定义的乳制品样品的浓度单位为 ug/kg (ppb), 通过测定试剂空白的吸光度值, 统计数据得出相对标准偏差, 三倍的标准偏差即为方法的检出限, 用于表征方法的灵敏度。这个方法使用的样品体积为16微升, 10倍的稀释因子, 则MDL为0.25 ug/kg (ppb), 这个是此方法比较大的一个优势。因此, 对原始乳制品样品进行测定的MDL相比以前传统的方法 (大约20 ug/kg) 能低两个数量级左右, 表明该方法非常适用于测定乳制品中的铅含量。

为了对采用这种简单的石墨炉原子吸收光谱法测定数据进行比对, 所有收集的乳制品均采用传统的微波消解进行完全消化, 然后采用ICP-MS对其中的铅进行测定, 第5页中表4对每个乳制品中的铅含量进行了汇总。



表 4. 采用直接GFAAS和常规ICP-MS对市售乳制品中铅含量测定结果 (测定值为平均值  $\pm$  SD  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ).

No. SRMs/ 样品	参考值	测量结果	
		GFAAS	ICP-MS
1 GBW08509a (脱脂奶粉)	24 $\pm$ 6	23.3 $\pm$ 0.7	23.9 $\pm$ 1.7
2 GBW10017 (奶粉)	70 $\pm$ 20	23.9 $\pm$ 2.7	25.7 $\pm$ 8.7
3 NIST*1549 (无脂奶粉)	19 $\pm$ 3	19.1 $\pm$ 1.3	19.3 $\pm$ 6.5
4 奶粉	-	40.2 $\pm$ 1.8	42.1 $\pm$ 1.9
5 脱脂奶粉	-	25.7 $\pm$ 1.3	23.3 $\pm$ 6.1
6 全脂牛奶 (品牌 1)	-	4.46 $\pm$ 0.32	4.57 $\pm$ 0.60
7 全脂牛奶 (品牌 2)	-	2.75 $\pm$ 0.07	2.73 $\pm$ 0.09
8 全脂牛奶 (品牌 3)	-	6.13 $\pm$ 0.07	6.78 $\pm$ 0.49
9 全脂牛奶 (品牌 4)	-	5.65 $\pm$ 0.11	5.85 $\pm$ 0.37
10 低脂牛奶 (品牌 1)	-	2.34 $\pm$ 0.09	2.39 $\pm$ 0.38
11 低脂牛奶 (品牌 2)	-	0.53 $\pm$ 0.02	0.58 $\pm$ 0.21
12 儿童饮用牛奶 (品牌 1)	-	1.70 $\pm$ 0.09	1.73 $\pm$ 0.22
13 儿童饮用牛奶 (品牌 2)	-	0.22 $\pm$ 0.01	0.54 $\pm$ 0.15
14 饮用酸奶 (品牌 1)	-	1.89 $\pm$ 0.16	2.02 $\pm$ 0.18
15 饮用酸奶 (品牌 2)	-	1.36 $\pm$ 0.02	1.61 $\pm$ 0.33

需要重点强调的是在两个独立的测试方法之间没有显著的差异, 这也进一步说明了整个方法的准确性。然后, 采用传统方法消解后的样品在ICP-MS上测定时相对标准偏差 (RSD) 较大, 这很可能是由于在样品的前处理过程中由于样品稀释引入的误差。虽然ICP-MS比GFAAS的灵敏度更高, 但是如果铅的含量过于低同样也会给测定带来很大的不确定性。以上的结果表明, 当测定乳制品样品时, 不需要对样品进行完全消化, 这样的话既较少了样品制备的时间, 也可快速经济地获取样品结果。

如图4所示, 在由中华人民共和国国家总局颁发的国家质量监督检验检疫总局 (AQSIQ) 的SRMs测试中, 此项研究中用到的GBW10017奶粉标物, 用GFAAS直接法测定值为 $23.9 \pm 2.7 \mu\text{g}/\text{kg}$ ; 而用ICP-MS测定消解后的样品值为 $25.7 \pm 8.7 \mu\text{g}/\text{kg}$ , 这两个值都显著低于参考值 ( $70 \pm 20 \mu\text{g}/\text{kg}$ )。其它实验室购买这种标物时也同样存在这个问题。基于这么高的偏差值 ( $20 \mu\text{g}/\text{kg}$ , 29%的误差), 对于AQSIQ发布的GBW10017 SRM中铅的实际认证结果还需要进一步的调查和确定。

为了能更直观地比较两种方法, 在图4中还对铅的浓度和分析精度进行了绘制, 同时在图中标注出了误差大小。结果非常明显地证明了采用简单处理-石墨炉直接精确分析铅的含量有着非常大的优势, 即使原始的乳制品中铅的含量非常低 (在 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的含量), 需要很好控制试剂空白, 环境及处理过程的条件下也能很轻松完成测定。即使对于经验丰富的专业人员, 样品需要大量地稀释, 也是具有很大挑战性的, 而且消解过程非常耗时, 耗费劳动力, GBW10017测定值与参考值不吻合也是一个很好的证明。

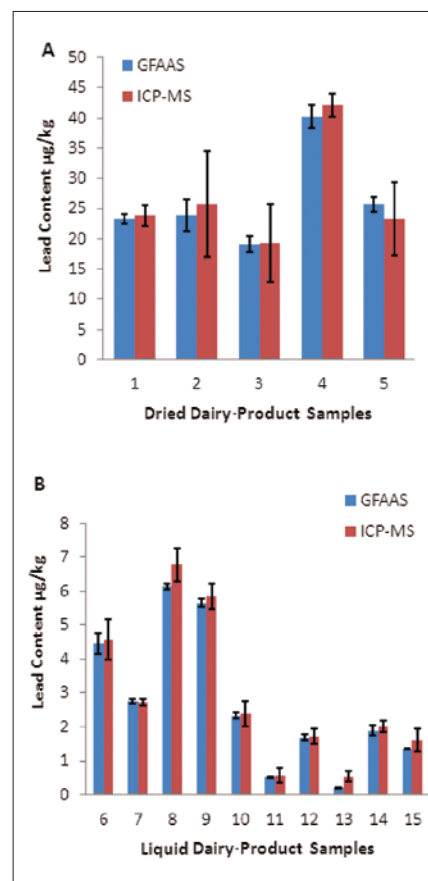


图 4. 通过两种方法测定的不同乳制品中的铅含量对比  
A) 干燥奶样品  
B) 液体奶样品。

## 结论

综上所述,快速样品稀释并采用PinAAcle 900 T全自动石墨炉原子吸收法能成功应用到各种乳制品中铅准确定量的实验中。样品处理程序的减少,最大程度上降低了样品损失及污染的可能性。先进的THGA技术能使化学干扰降到最低,方法检出限远低于Pb测定时可能碰到的正常范围。这种方法也适用于分析含有脂肪和复杂基体的样品。

ICP-MS能够进行多元素测定,而且灵敏度非常高。但是,对于初期购买设备的投入较大,而且对于简单的单元素分析测定GFAAS是个更好的方法选择。GFAAS不仅选择性好,灵敏度高,而且便于操作,能承受高基体的干扰。如果在加上简单的样品制备,此方法无疑更适合于保护人类健康对乳制品中几个有毒元素含量的日常监测。

## References

1. Hilary Arnold Godwin, 2001. The biological chemistry of lead. Current opinion in chemical biology 5, 223-227.
2. GB2762-2005 Maximum levels of contaminants in foods. China National standard.
3. GB5009.12-2010 Determination of lead in foods. China National food safety standard.

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](http://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>

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。



## HPLC-ICP-MS

作者:

Eve M. Kroukamp

PerkinElmer, Inc.  
Woodbridge, ON, Canada

## 使用 NexSAR HPLC-ICP-MS 形态分析就绪解决方案表征苹 果汁中的砷形态

### 引言

苹果汁是维生素、矿物质和膳食纤维的宝贵来源，是一种健康的饮品。也是许多父母给孩子作为代替碳酸饮料的首选。<sup>1</sup>

然而，人们对苹果汁<sup>2</sup>中砷的存在日益担忧，因为苹果汁中的砷含量很高，并且以往使用的杀虫剂中含有砷，而这种溶液的砷在使用后可能会在土壤中存留数十年之久。这由于涉及儿童的食物安全特别令人关注，因为儿童比成人产生的剂量反应更敏感。<sup>3</sup>

尽管从砷的总量分析中可获得有用的信息，但它提供的关于砷的影响也可能是片面的，因为不同化学形态的砷具有不同水平的毒性。相比之下，形态研究能够提供大量关于毒性的信息，因此研究与元素的化学形态以及每个形态的相对丰度有关。对于砷来说，无机形式（亚砷酸盐[As III]和砷酸盐[As V]）毒性最大，而甲基化的砷（二甲基砷酸[DMA]、一甲基砷酸[MMA]等）毒性较小。因此，美国食品和药物管理局设置的苹果汁中无机砷的限值为 10µg/L，<sup>4</sup> 大于此限值的浓度会对儿童带来中毒反应。<sup>1、2、3、5</sup>

为了分离不同化学形态的砷，通常使用色谱技术，如 HPLC，其中 ICP-MS 是许多分析实验室选择的检测器。这是因为它的线性动态范围宽，检测限低，以及具备分辨复杂干扰的能力。对于除了 As 以外的分析物，ICP-MS 具有分辨元素同位素的额外能力，能够让用户使用同位素稀释法，大大提高了分析的准确度。

HPLC-ICP-MS 用户面临的挑战是大多应用在强酸中或强碱流动相使用盐缓冲液，以实现想要的不同化学形态元素基线分离。在金属系统中，这种极端情况可能会导致泵和自动进样器部件在长期使用过程中受到腐蚀，而对于与流动相接触的组件，这种影响会更加明显。尽管这些系统可以在某种程度上用 20% HNO<sub>3</sub> 冲洗进行钝化，但腐蚀也还是存在。<sup>10</sup> 任何形成的铁锈都有可能脱落、堵塞，有时还会对昂贵的色谱柱造成不可逆转的损害。使用 NexSAR HPLC 系统可以有效防止这种问题，该系统具有的惰性、非金属管路解决了生锈问题。此外，使用这种设计可以确保其他分析物的背景低，这些分析物通常在痕量形态应用中具有分析价值，例如 Cr 和 Fe。

对于用户来说，还有更多的挑战，尽管对泵有着合理的操作，每天结束时用弱有机溶液冲洗泵，盐晶体仍可能在泵密封后形成。这会对密封处造成损害，影响分析结果，并且增加维修成本，增加仪器停机时间。这个问题可以通过使用 NexSAR HPLC 泵有效缓解，它具有密封后清洗的能力，在泵密封后主动清洗，减少密封处磨损。此项研究中，商品苹果汁中的四个砷形态用高效液相色谱法测定，这种方法是为了实现能快速、准确地分离和分析低浓度 As 形态。这种可靠且经验证过的方法由 Ernstberger 等人<sup>7,8</sup> 开发，用于定量苹果汁中常见的各种砷形态 (As III、As V、DMA、MMA)，从而评估其潜在毒性。这项分析使用珀金埃尔默 NexSAR™ HPLC-ICP-MS 解决方案进行，它由 NexSAR HPLC 系统联用 NexION® ICP-MS 组成，包括洗脱用的 NexSAR 色谱柱恒温箱恒温控制。

## 实验

### 样品制备

使用流动相制备下列物质 0.1、0.5、1、5、10 和 20µg/L 浓度的标准溶液：As (III) 的 999±5 mg/L 亚砷酸盐 (美国弗吉尼亚州克里斯琴堡, Inorganic Ventures 公司)，As (V) 的 1003±6 mg/L 砷酸盐 (美国密苏里州圣路易斯, Sigma Aldrich, 二甲基砷酸，大于 99.0%) 和 MMA 来自 1000mg/L MMA (美国宾夕法尼亚州西切斯特, Chemservice)。选择这些形态是因为它们在以前曾经在苹果汁分析中被研究。<sup>6, 7</sup> 选择的浓度取决于美国食品和药物管理局规定的无机砷当前检测水平的浓度范围。<sup>4</sup>

使用酸性流动相 (pH4.0) 进行分析，此方法在以前就已经证明可准确对应苹果汁 pH 值，同时也确保了各种砷形态的完整性。<sup>7</sup>

四种常见的商品苹果汁在当地杂货店售卖。不考虑这些果汁在货架上放置时间。众所周知，各种砷的化学形态处于平衡状态，能在商品苹果汁中稳定储存很长时间。<sup>6,7</sup> 果汁在取样前经过完全摇晃确保均匀，每种苹果汁取 50mL 后用 0.45µm 聚四氟乙烯滤头 (亲水，Millex 和西格玛奥德里奇) 过滤，去除不要的微粒物质。直接对未稀释的样品进行分析。

在这项工作中，需制作校准标准，并重复分析四个苹果汁样品。将这四个样品倒进许多不同的塑料 HPLC 瓶中。空白样品在每个苹果汁后分析，用来检查样品之间的残留。因为缺乏有证标准物质，每种形态通过 2µg/L 和 10µg/L 加标确保准确性 (As III、As V、DMA 和 MMA)。

## 仪器

所有分析使用 NexSAR 形态分析 HPLC 系统 (珀金埃尔默公司，美国康涅狄格州谢尔顿市)，它由 NexSAR 200 惰性 HPLC 泵、NexSAR 冷却惰性自动进样器、NexSAR 带脱气器的溶剂托盘和 NexSAR 柱温箱 (珀金埃尔默公司) 组成。此系统联用 NexION ICP-MS (珀金埃尔默公司)。关于 HPLC 和 ICP-MS 的具体情况分别如表 1 和表 2 所示，它们参考自以前的研究。<sup>7</sup> 在方法开发过程中，监测 m/z 75 和 77 以检查 75As<sup>+</sup> 上是否存在 75ArCl<sup>+</sup> 干扰。因为没有检测到 ArCl<sup>+</sup>，剩下的研究中用标准模式进行样品分析。所有分析和数据收集使用 Clarity™ 软件 8.1 版操作。

表 1 NexSAR 惰性 HPLC 系统情况。

参数	要求
色谱分析法	反相离子对色谱分析法
流动相	离子对试剂
pH	4.0
洗脱模式	等度
进样体积	20µL
进样瓶	高效液相色谱测试聚丙烯瓶，1.5mL

表 2 NexION ICP-MS 仪器条件。

参数	要求
雾化器	MEINHARD® 加上玻璃类型 C
雾室	玻璃气旋
射频功率	1600W
中心管	2.0mm 石英内径
雾化气流量	<2% 氧化物最佳
模式	标准
驻留时间	100ms
采样速率	10 points/sec

## 结果与讨论

As V、MMA、As III 和 DMA 标准物质 (0.1–20 $\mu\text{g/L}$ ) 的相关系数分别为 0.99990、0.99999、0.99999 和 0.99998 (图 1)，图 2 所示为校准标准重叠。后者 (图 2) 显示泵的流速可靠而一致，表示无论浓度多少，保留时间都有极佳的重现性。

由于 NexSAR HPLC 系统的惰性流体通道，砷的色谱基线可以忽略不计，其中 0.1 ppb 标准物质的信噪比 (S/N) 在 12 到 7 之间，适用于砷的各种化学形态。

这使得砷的检测水平远低于美国食品和药物管理局的要求限值，也确保了化学形态，如低丰度的 MMA，可以很容易地定量。化学形态的检测对毒性有更全面的看法，这一点很重要，这些化学形态存在于低浓度中。另外，研究中使用了质量平衡公式，定量分析物能达到痕量水平这个会大大地提高分析物的回收率，从而提高此类结果的整体质量。

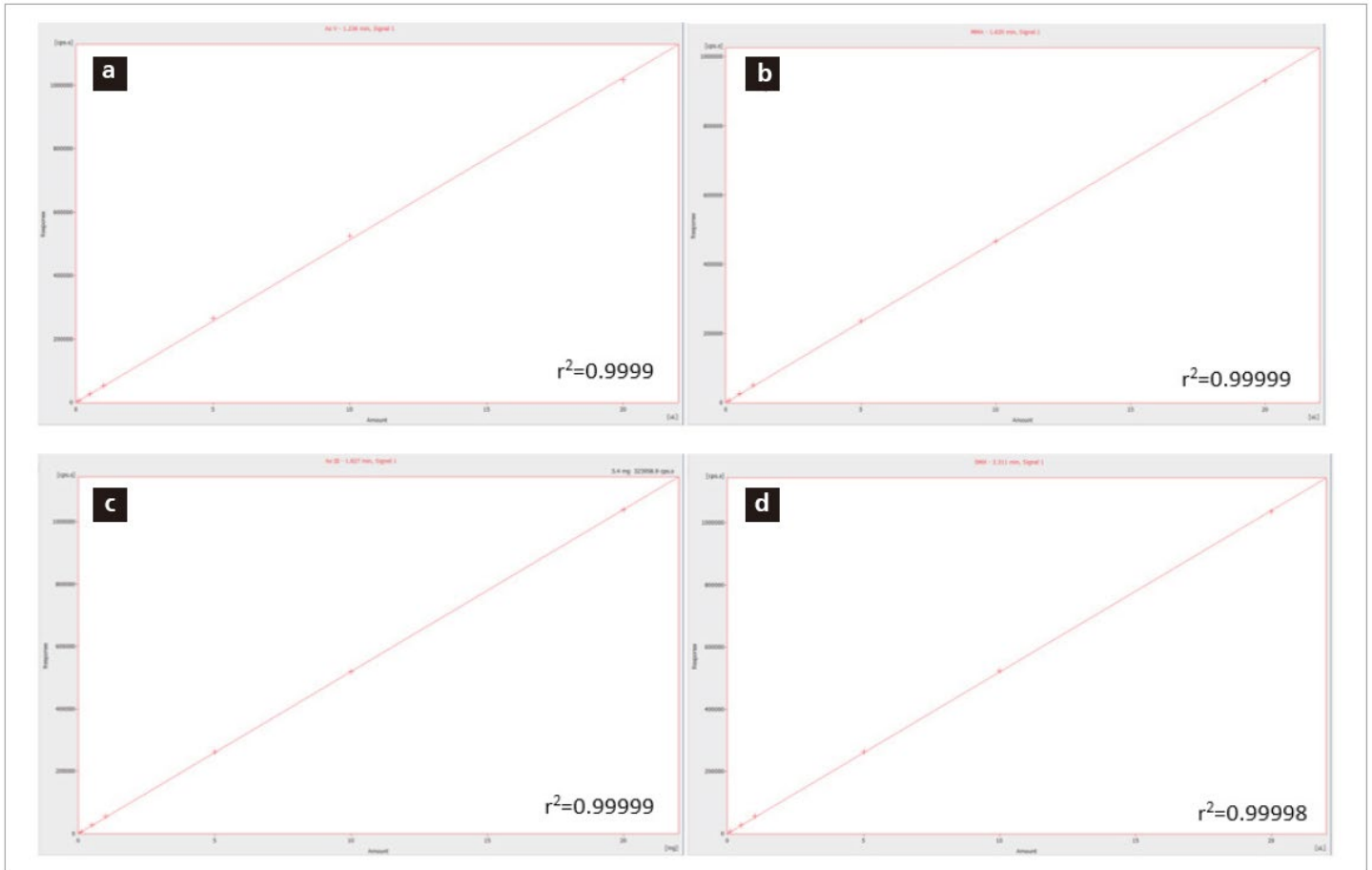


图1 流动相中 (a) As V, (b) MMA, (c) As III 和 (d) DMA 在 0.1–20 $\mu\text{g/L}$  校准标准浓度的线性回归和相应相关系数。

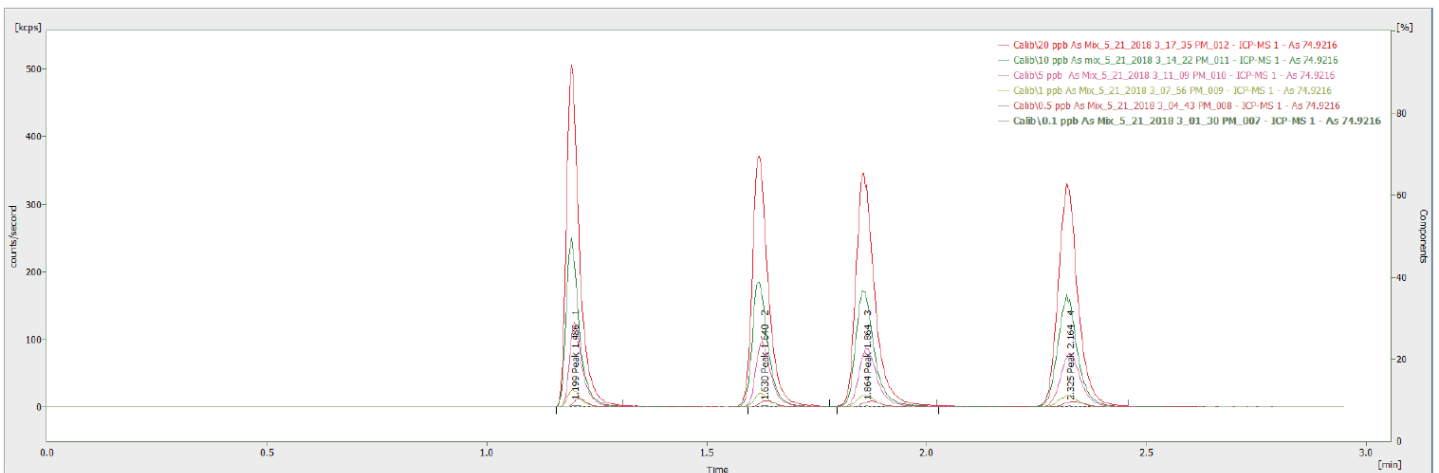


图2 色谱图显示 pH 值为 4 的流动相中校准标准 (0.1–20 $\mu\text{g/L}$ ) 重叠。

苹果汁基质复杂，所对于未稀释样品要得到复现性结果时具有挑战性。此项研究中发现，注射不同样品瓶中的相同样品具有极佳复现性（图 3），所有分析物的相对标准差（% RSD）低于 2%。另外，样品和校准标准的低色谱基线中可忽略的波动证明了该技术在不同基质中的稳定性，以及此应用中 HPLC 检测用的塑料小瓶的合适性。重叠部分也表示，进样量是十分稳定的，每次注入时都近乎一致。需要指出，更高质量的溶剂和化学物品能降低色谱基线（S/N）。因此，图 3 显示，低 ppt 的分析物可以准确定量，其中这项研究中 As V、MMA、As III 和 DMA 的浓度分别是 0.94、0.09、0.77 和 0.20 $\mu\text{g/L}$ ，最低浓度的分析物（MMA）的 S/N 是 6。

图 3 还显示，完全分离和准确定量每个样品苹果汁中已发现的四种最常见和最相关的砷的形态可以在三分钟内完成。这种洗脱时间是五分钟，比砷形态研究中使用的传统技术快，如阴离子交换色谱法。

这项工作没有制定内部标准，显示的重现性表示不需要内部标准；然而，如果需要内部标准，而以前的研究已经显示了砷甜菜碱（AsB）可以在三分钟后使用合适的方法洗脱。<sup>7</sup> 每个苹果汁样品之后的空白分析表明注入间无残留。无残留极为重要，尤其是在商业实验室，样品之间冲洗的减少意味着减少溶剂使用、降低管理费用和提高生产率。

为了评估苹果汁基质对分析准确性的影响，将每种砷形态的低浓度（2 $\mu\text{g/L}$ ）和高浓度（10 $\mu\text{g/L}$ ）加标溶液加入未稀释样品中。图 4 显示 2 $\mu\text{g/L}$  和 10 $\mu\text{g/L}$  加标的色谱图与样品的比较。与纯样品相比发现，加标样品的保留时间相似，加标回收率也很好，每种砷形态在 99%-111% 之间（As V、MMA、As III 和 DMA 的 2 $\mu\text{g/L}$  加标回收率分别为：103、111、100 和 99%，10 $\mu\text{g/L}$  加标为：106、103、111 和 101%）。这证明了此方法在较大线性动态范围内的准确性高，并表明样品可以以相对简单的方式制备。

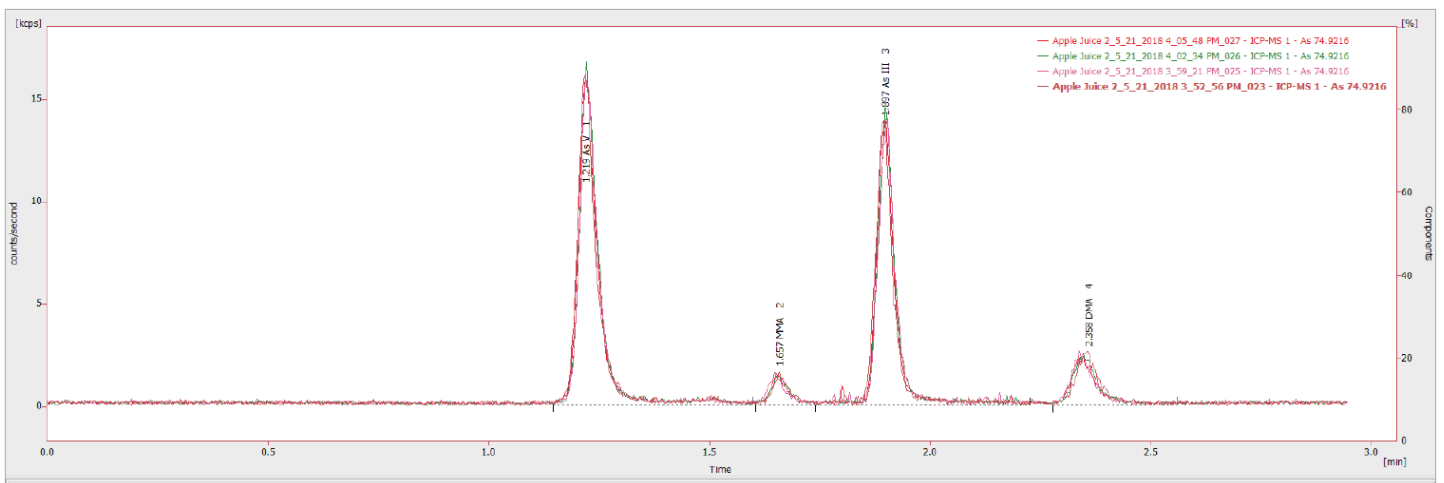


图3 色谱图显示四种不同样品瓶未稀释苹果汁样品的注入量（20 $\mu\text{L}$ ）。

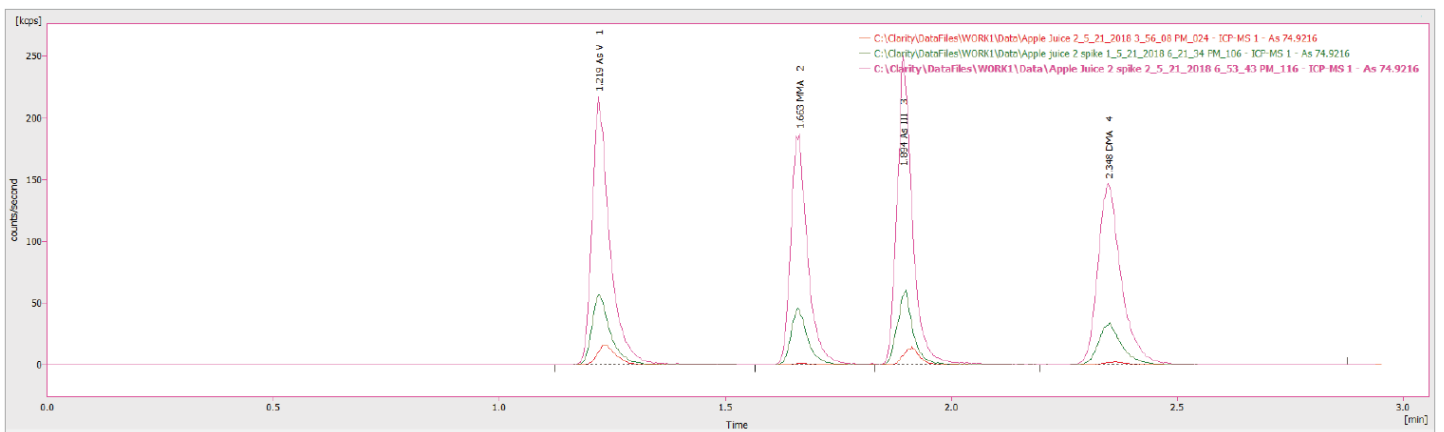


图4 未稀释苹果汁样品与低浓度（2 $\mu\text{g/L}$ ）和高浓度（10 $\mu\text{g/L}$ ）加标样品的色谱图。

图 5 显示了数据收集的结果。如以前的研究中所发现的，砷的主要形态是无机形式 As III 和 As V，DMA 是第三丰富的，而 MMA 只存在于少数样品中。<sup>6, 7</sup> 很明显，每种苹果汁都含有各种不同浓度的化学形态砷，但是所有样品中无机砷<sup>5</sup>的操作限值在 16-34% 之间变动，低于美国食品和药物管理局规定的毒理学关注阈值。<sup>4</sup>

## 结论

本研究显示，使用反相离子对法可在三分钟内完全分离和准确量化市面上可买到的苹果汁中主要的砷形态，包括主要的毒性形式 (As III 和 As V)。这项工作使用 NexSAR HPLC-ICP-MS 形态分析解决方案操作，其中浓度单位为  $\mu\text{g/L}$  和  $\text{ng/L}$ 。本研究分析的所有苹果汁样品中无机砷的浓度小于美国食品和药品管理局建议的检测限值  $10\mu\text{g/L}$ 。<sup>4</sup>

通过对重复性、残留和加标回收率的研究，证明了所提出方法具有的优势以及设备的可靠性和稳定性。另外，NexSAR 泵和自动进样器的惰性管路以及泵在密封后清洗确保了样品可以在低酸碱度 (本研究中的 pH 值为 4.0) 和盐缓冲液下正常操作，不会有腐蚀和严重损坏密封的风险。

## 参考文献

- Gerhauser C. 2008. Cancer Chemopreventive Potential of Apples, Apple Juice, and Apple Components, New York: Planta Medica DOI: 10.1055/s-0028-1088300.
- Wilson D, Hooper C, Shi W. 2012. Arsenic and Lead in Apple Juice: Apple, Citrus and Apple-Base, Journal of Environmental Health, 75: 14-21.
- de Burbure C, Buchet JP, Leroyer A, Nisse C, Haguenoer JM, Mutti A, Smerhovsky Z, Cikrt M, Trzcinka-Ochocka M, Razniewska G, Jakubowski M, Bernard A. 2006. Renal and Neurologic Effects of Cadmium, Lead, Mercury, and Arsenic in Children: Evidence of Early Effects and Multiple Interactions at Environmental Exposure Level, Environmental Health Perspective, 114: 584-590.
- FDA. 2013. Supporting Document for Action Level for Arsenic in Apple Juice. FDA-2012-D-0322.
- Bhattacharya P, Welch AH, Stollenwerk KG, McLaughlin MJ, Bundschuh J. 2007. Arsenic in the Environment: Biology and Chemistry, Science of the Total Environment, 379: 109-120.
- Neubauer K, Perrone P, Reuter W. 2012. Determination of Arsenic Speciation in Apple Juice by HPLC/ICP-MS. PerkinElmer Application Note.
- Ernstberger H, Neubauer K. 2015. Accurate and Rapid Determination of Arsenic Speciation in Apple Juice, PerkinElmer Application Note.

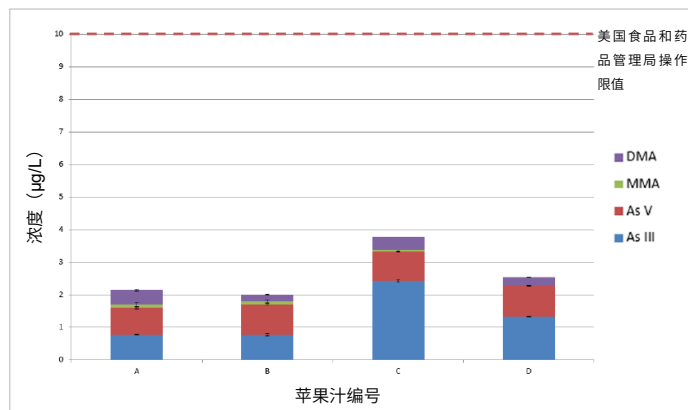


图 5 四种商业生产的苹果汁中 As III、As V、MMA 和 DMA 的平均浓度和操作限值  $10\mu\text{g/L}$  比较，误差条显示了重复分析的标准偏差。

## 使用的消耗品

成分	说明	零件号码
反相色谱柱	4.6mm 内径 x250mm, 5µm	N8145326
HPLC 进样瓶	高效液相色谱测试塑料瓶, 1.5mL 聚丙烯	N9301736
聚醚醚酮管	黄色, 0.007 英寸内径, 1/16 英寸外径 (5 英尺)	N9302678
聚醚醚酮配件	用手指拧紧外径为 1/16 英寸的聚醚醚酮管	09920513
雾化器连接器	柱玻璃同轴喷雾器连接器	N8152484

- Ernstberger H, Neubauer K. 2015. HPLC, ICP/MS Sniff Out Arsenic in Apple Juice: The Use of Ion Pairing Chromatography with Cation Pairing Reagent Enables Faster Run-Time and Lower Detection Capability during the Analysis of Arsenic in Apple Juice. Chromatography Techniques, p10.
- Heitland P, Köster HD. 2008. Fast Determination of Arsenic Species and Total Arsenic in Urine by HPLC-ICP-MS: Concentration Ranges for Unexposed German Inhabitants and Clinical Case Studies. Journal of Analytical Toxicology 32: 308-314.
- Liquid Chromatography Problem Solving and Troubleshooting. 1994. Journal of Chromatographic Science 32:524 <https://doi.org/10.1093/chromsci/32.11.524>

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](http://www.perkinelmer.com.cn)

欲获悉全球办事处的完整清单, 请登录 [www.perkinelmer.com/ContactUs](http://www.perkinelmer.com/ContactUs)

版权©2016, 珀金埃尔默公司。版权所有。PerkinElmer®是珀金埃尔默公司的注册商标。所有其他商标属于相应所有者的财产。

  
**PerkinElmer**<sup>®</sup>  
For the Better

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](http://www.perkinelmer.com.cn)

欲获悉全球办事处的完整清单，请登录 [www.perkinelmer.com/ContactUs](http://www.perkinelmer.com/ContactUs)

版权©2020，珀金埃尔默公司。版权所有。PerkinElmer®是珀金埃尔默公司的注册商标。所有其他商标属于相应所有者的财产。

