

## Atomic Absorption

作者:

Praveen Sarojam, Ph.D.

PerkinElmer, Inc.  
Shelton, CT 06484 USA

## 依据法规要求 采用火焰原子 吸收光谱法对 混合香辛料中的 必需元素进 行定量测定

### 前言

食品和水占了人类每日微量元素总摄入量的主要部分。在世界各地,香料和蔬菜是人类饮食中最为常见的食物。食物的污染除了来源于土壤和水,还能通过机械化耕作、化学用品使用的增多、食品加工和包装等途径引入痕量金属。为了尽量减少不利的影 响,对于各种食品原料中痕量元素的测定以及连续监测显得尤为重要。食品中微量元素的成分对于消费者和健康专家来说都有重大的意义。近年来,食品标签立法强制执行这一要求。在复杂基质中的微量元素,比如食品,在仪器检测之前,均需要提前对样品进行预处理<sup>1</sup>。

钴 (Co)、铜 (Cu)、锰 (Mn)、镍 (Ni) 和 锌 (Zn) 均属于必需元素,不仅仅是对于哺乳动物来说,对于植物也如此。

它们在很多的生物过程中都发挥着至关重要的作用,其中包括碳水化合物和脂质代谢。例如,对于很多的生物体来说,每日所需的铜的摄入量为1.5-2.0 mg<sup>2</sup>,其中将近40 ng/ml用于常规的代谢<sup>3</sup>。然后,铜的含量过高对于循环系统和肾脏则存在一定的毒性。因此,上述提到的食品中的微量元素必须每天进行控制。

对于食品中必需元素的含量有了越来越多的监控要求。为了达到这个目的, 我们需要找到一个灵敏度高, 快速而且成本低的方法。对于食品样品中痕量金属的日常定量已经用电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES)<sup>4</sup>, 电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)<sup>5,6</sup>, 石墨炉原子吸收光谱法 (GF-AAS)<sup>7</sup>以及火焰原子吸收光谱法 (FAAS)<sup>8,9,10</sup>来进行测定。与其它技术相比, FAAS具有精度高, 操作简便, 运行成本低, 对操作者要求低等特点。本实验有两个主要的目的: (1) 采用火焰原子吸收光谱法必需金属元素进行测定 (尤其是钴, 铜, 锰, 镍和锌), 这些元素可能存在于市场上的一些主要品牌的香料中。(2) 交叉参考由美国能源部 (USDA) 规定的每日耐受摄入量限值的检测水平。

## 实验条件

### 仪器

本实验是在珀金埃尔默的PinAAcle 900T原子吸收光谱仪(Shelton, CT, USA)上进行的, 仪器上配备了直观的Winlab32软件, 该软件具有分析样品, 报告, 数据存档以及确保监管合规性的功能。高效率的光学系统以及固态检测器的使用使仪器表现出非常卓越的信噪比。固态检测器在同时检测低紫外和长波段时同样有非常高的检测精度。火焰法的仪器条件见表1 (第3页)。实验中所有样品的测定均采用为高灵敏度雾化器 (货号为N3160144), 读数时间为3秒。测定信号类型为AA啊, 标准曲线的拟合方式为线性过零点。



图 1. 珀金埃尔默 PinAAcle 900T 原子吸收光谱仪.

对于香料样品和标准物质的消解采用微波消解仪进行处理 (CRM)。此微波消解系统为工业型微波消解炉, 配备了多种配件以满足不同样品的消解。样品采用PTFE材质的100毫升高压罐进行消解。样品消解程序见表2 (第三页), 参考方法为美国环境保护署 (EPA) 3052方法。

### 标准, 样品及标准物质的制备

PE纯单元素标准作为储备液用于工作曲线的配置 (货号: Co: N9303766; Cu: N9300183; Mn: N9303783; Ni: N9300177; Zn: N9300178)。工作标准点采用体积/体积逐级稀释的方式进行配置, 这些标准点均是在能自由站立的50毫升聚丙烯瓶 (货号为B0193234) 中配置的。每个元素的标准曲线均由4个点组成, 即一个空白和三个标准点, 在样品分析之前进行标线的分析, 所有标线的相关系数均优于0.999 (见第五页附件)

ASTM®型一级水 (Millipore Massachusetts, U.S.) 用于配置0.2%的硝酸, 作为校准空白和稀释液。NIST 1568a CRM 米粉标物中的痕量元素用于验证方法的可靠性。每个元素标准曲线的中间点作为质量控制检查点。从超市购买了印度的三个品牌的香料粉末和草药样品 (芫荽粉, 生姜粉, 黑胡椒粉) 进行分析。

一式两份准确称取0.5 g左右的样品和CRM, 然后将样品置于消解罐中。消解完的样品用0.2%的硝酸转移到25毫升的聚丙烯小瓶中。所有的样品容器都在10%V/V的硝酸中浸泡至少24小时清洁并用大量的去离子水冲洗后使用。

表 1. PinAAcle 900T优化的实验条件.

分析元素	Co	Cu	Mn	Ni	Zn
波长 (nm)	240.73	324.75	279.48	232.00	213.86
狭缝 (nm)	0.2	0.7	0.2	0.2	0.7
灯电流(mA)	30	15	20	25	15
标准点 (mg/L)	0.25, 0.5, 1.0	0.16, 0.32, 0.64	0.125, 0.5, 1.0	0.5, 1.0, 2.0	0.06, 0.12, 0.24
r <sup>2</sup>	0.9995	0.9999	0.9998	0.9994	0.9999
QC标准 (mg/L)	0.50	0.32	0.50	1.0	0.12
灯类型	HCL	HCL	HCL	HCL	HCL
灯货号.	N3050118	N3050121	N3050152	N3050145	N3050191

表 2. 香料和药材消解程序

程序	1	2
功率 (watts)	1000	0
爬升时间 (min)	10	0
保持时间 (min)	10	20
称重量 (mg)	~500	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mL)	1.0	
HNO <sub>3</sub> (mL)	7.0	
温度 (°C)	180	

## 结果与讨论

样品的引入系统对于优化信号短期的稳定性尤为重要。此外,可以通过优化火焰的条件来达到最佳的灵敏度。Winlab 32软件中带有独特的优化气流量的功能,有助于优化最佳的灵敏度。这个功能对于分析高基体样品中低含量元素奠定了重要的基础。新式的易匹配的样品引入系统,带有惰性聚合物的雾化室和高精度的雾化器,增强了短期的稳定性和仪器的灵敏度。

表 3. 校正中点10次读数的精密度 (%RSD).

分析元素	RSD	浓度 (mg/L)
Co	0.8	0.50
Cu	0.7	0.32
Mn	0.9	0.50
Ni	0.7	1.0
Zn	0.9	0.12

CRM的参考值与测量值基本一致,这表明方法中标准曲线的精度好,建立方法整个过程的准确性也有保障(表4)。对试剂空白(Student's t-value = 3.14,  $\rho = 0.02$ )进行七次测量,对标准偏差进行计算,同时考虑到样品的稀释因子得出方法的检出限,见表5.这个检出限是在常规的操作条件下进行的。得出的检出限非常低,表明了PinAAcle 900T具有在测量条件下准确分析复杂基体样品的能力。

表 4. FAAS分析标准物质结果

分析元素	NIST® 1568a 米粉	
	参考值 (µg/g)	测量值 (µg/g)
Cu	2.4 ± 0.3	2.30 ± 0.7
Mn	20.0 ± 1.6	20.0 ± 0.2
Zn	19.4 ± 0.5	18.8 ± 0.1
*Co and Ni 不是参考元素		

表 5. 香料中必需元素分析的方法检出限 (MDL)

分析元素	方法检出限 (mg/L)
Co	0.50
Cu	0.45
Mn	0.15
Ni	0.30
Zn	0.10

本实验还对消解后的样品进行了加标回收实验, 结果见表6。消解后样品的加标回收实验结果很容易就满足了美国EPA准则中所规定的±15%的偏差。然后, 众所周知的是样品在微波消解过程中矿化不完全会对分析元素溶解到溶液中造成困难以至于在分析过程中会引入干扰<sup>11</sup>。

香料的分析结果见表6。比如, 美国农业部对于每日铜摄入量上限的最高耐受量为10.0 毫克。假设人们在日常的食物中不会加入超过300 g的香料, 则结果(表7)表明铜的含量就不会超过美国农业部规定的每日摄入上限的最大耐受量。

## 结论

样品采用微波消解, 在PinAAcle 900T的火焰模式下对混合香料中Co, Cu, Mn, Ni和Zn的准确测定方法进行了开发。结果表明, 样品经过微波消解后, 采用PinAAcle 900T火焰原子吸收光谱法进行测定没有任何的干扰。PinAAcle 900H (火焰和氘灯石墨炉) 和PinAAcle900F单火焰) 仪器也可以用于本应用中。

## 参考文献

1. M.N. Matos-Reyes, M.L. Cervera, R.C. Campos and M. de la Guardia, Food Chemistry 122 (2010) 188–194.
2. E. Kenduzler, A.R. Turker, 572, Anal. Chim. Acta 480 (2003) 259–266.
3. A.R. Ghiasvand, R. Ghaderi and A. Kakanejadifard, Talanta 62 (2004) 287–292.
4. Q. He, X.J. Chang, X.P. Huang, Z. Hu, Microchim. Acta 160 (2008) 147–152.
5. D. Hammer, M. Nicolas and D. Andrey, At. Spectrosc. 26 (2005) 203–208.
6. E.P. Nardi, F.S. Evangelista, L. Tormen, T.D.S. Pierre, A.J. Curtius, S.S. de Souza and F. Barbosa Jr., Food Chem. 112 (2009) 727–732.
7. R. Manjusha, K. Dash and D. Karunasagar, Food Chem. 105 (2007) 260–265.
8. M.H. Mashhadizadeh, M. Pesteh, M. Talakesh, I. Sheikhshoaie, M.M. Ardakani, and M.A. Karimi, Spectrochim. Acta Part B 63 (2008) 885–888.
9. V.A. Lemos, D.G. da Silva, A.L. de Carvalho, D.D. Santana, G.D. Novaes and A.S. dos Passos, Microchem. J. 84 (2006) 14–21.
10. J.A. Da-Col, S.M.A. Domene and E.R. Pereira, Food Anal. Methods 2 (2009) 110–115.
11. I. Baranowska, K. Srogi, A. Włochowicz, K. Szczepanik, Polish Journal of Environmental Studies, 11(5) (2002) 467–471.

表 6. 消解后加标回收研究 – 浓度都是基于稀释后的溶液 (每个样品采用两次重复测定 (n=2) )。

分析元素	样品回收率 (%)		加标浓度 (mg/L)
	黑胡椒粉	姜粉	
Co	90	96	0.5
Cu	101	106	0.16
Mn	94	87	0.13
Ni	90	90	0.5
Zn	102	105	0.06

表 7. 在美国农业部指导方针下采用火焰原子吸收光谱法对香料和草药样品及其平行样中的金属含量测定结果。

分析元素	USDA 参考值 (mg)	黑胡椒粉 (mg/kg)		芫荽粉 (mg/kg)		姜粉 (mg/kg)	
		样品	平行样	样品	平行样	样品	平行样
Co	*	0.80	0.82	0.65	0.75	1.5	1.3
Cu	10.0	32.3	33.3	13.9	13.8	5.9	5.6
Mn	11.0	185	189	145	145	770	745
Ni	*	4.1	4.0	1.7	1.4	2.3	2.1
Zn	40.0	39	36	74	71	50	51

\*No USDA reference value for specified tolerable upper intake level was found.

## 附 I – 不同分析元素的标准曲线图

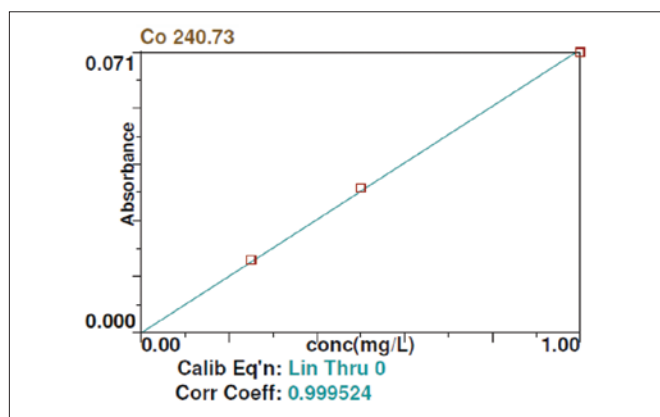


图 2. FAAS测定Co的标准曲线图

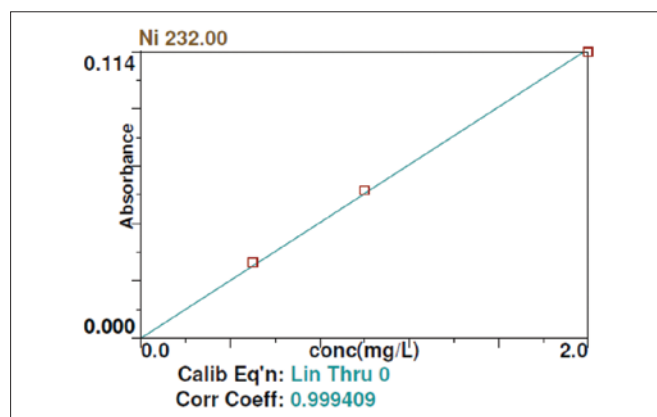


图 5. FAAS测定Ni的标准曲线图

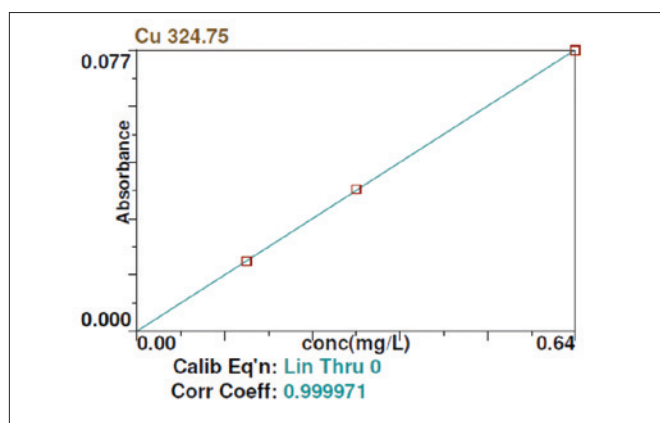


图 3. FAAS测定Cu的标准曲线图

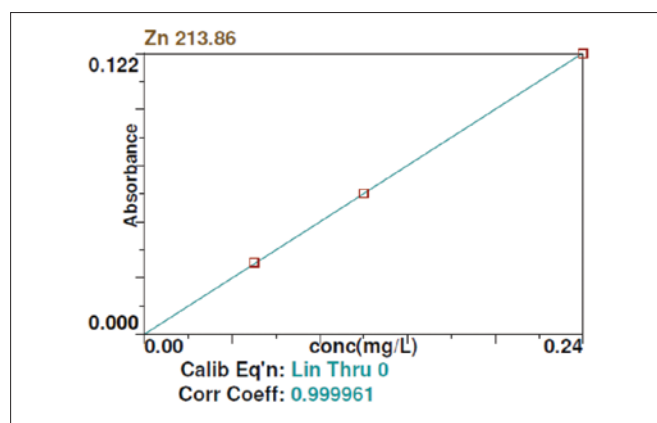


图 6. FAAS测定Zn的标准曲线图

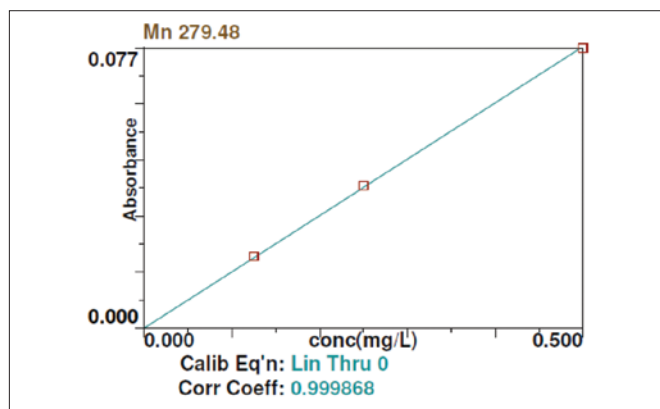


图 4. FAAS测定Mn的标准曲线图

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>

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所有者或所有者的财产。