

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

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。

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% HNO₃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, 能有效将分析元素熔到溶液中, 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。TM

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. NISTTM 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

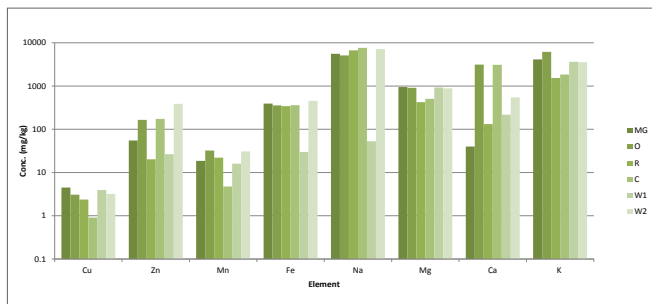


图1. 其中谷物分析结果

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。

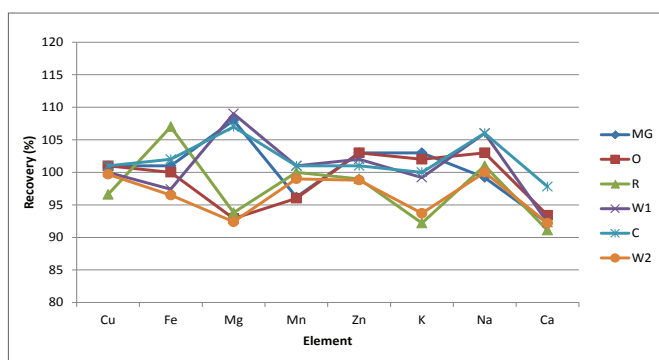


图2. 所有样品中所有元素的加标回收率

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



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。