

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(La₂O₃)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

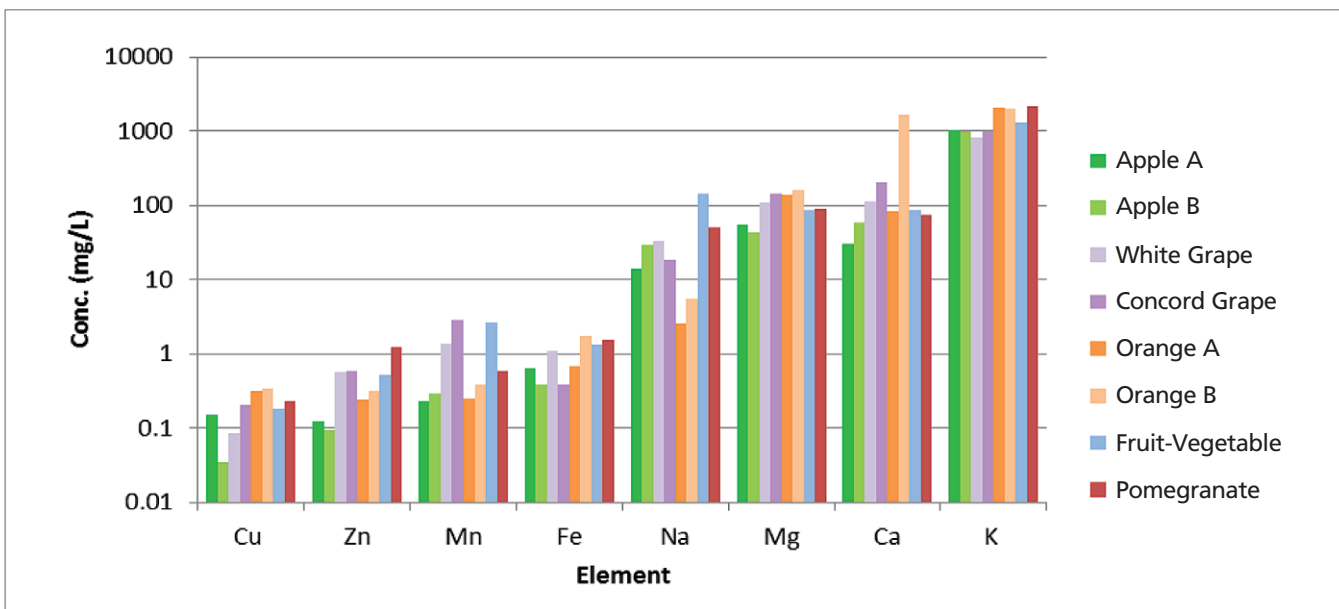


Figure 1. Results from analyses of juice samples.

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型果汁饮料测试影响, 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

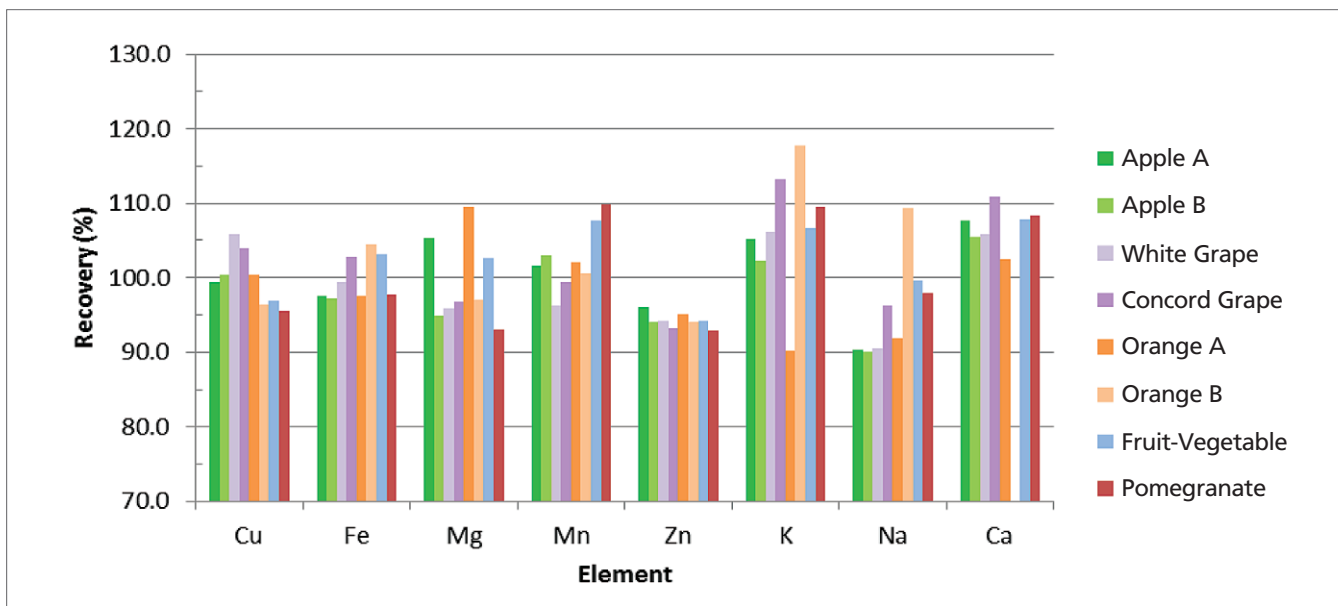


Figure 2. Spike recoveries in the juice samples.

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



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。