

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% 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。

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

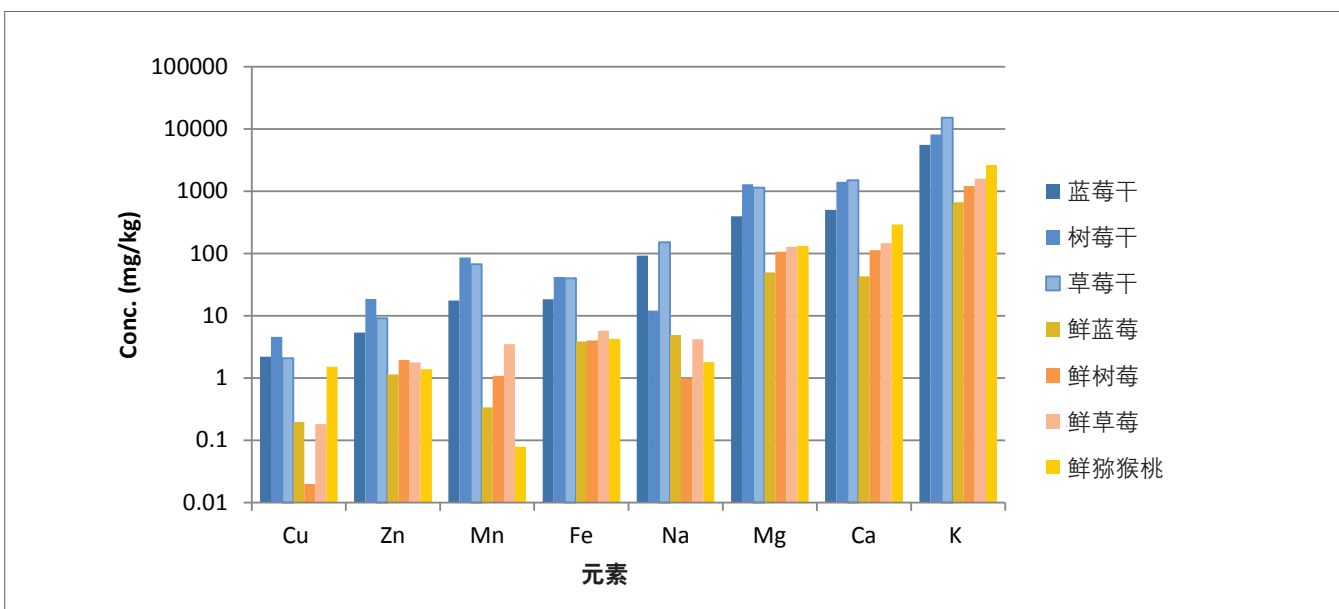


图1. 干 (blue) 和鲜 (orange) 水果样品测定结果。

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。

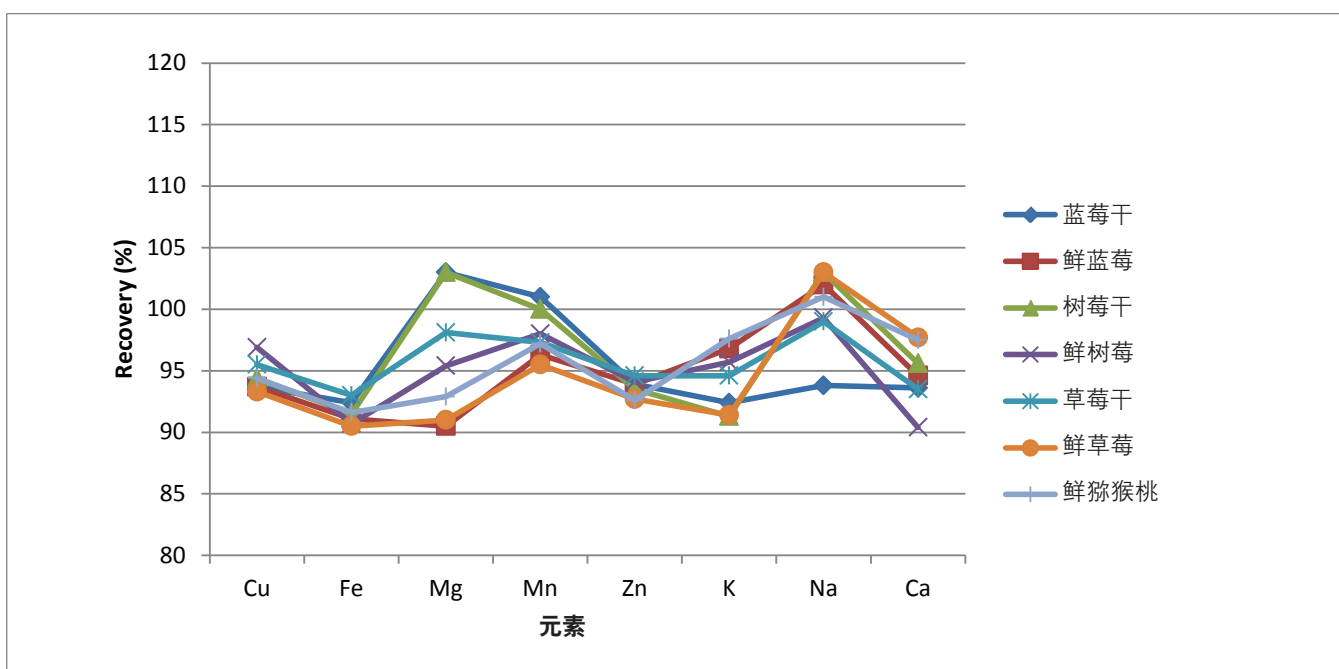


图2. 预消解新鲜和干果样品加标回收率

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



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。