

原子吸收

作者

Praveen Sarojam, 博士

PerkinElmer 公司

谢尔顿, CT 06484 美国

火焰原子吸收 光谱法定量 香料混合物中 受限的 必需金属

简介

食物, 连同饮用水, 所提供的痕量元素在人类每天总摄入的痕量元素中占重要比例。香料和蔬菜是全球人类饮食中最普通的一些食物。除污染的土壤和水之外, 食物也会因机械化的耕作、化学药品使用量的增加、食品加工和包装环节等原因而被痕量金属污染。为了最大限度的减少有害因素的影响, 对各种各样种类繁多的食物原料中各种痕量元素水平的测量和持续监测日趋重要。不同类型食物材料中痕迹元素水平的数据对消费者和健康专业人士都很重要。近几年来, 有关食物标签的立法更增强了这种需求。复杂基质中痕量元

素的测定, 尤其像食物这样的复杂基质, 常常要求样品在进入仪器测定之前进行复杂的前处理过程^[1]。钴 (Co), 铜 (Cu), 锰 (Mn), 镍 (Ni) 和锌 (Zn) 不仅是哺乳动物而且是植物的必需元素。他们在许多生物学过程中起重要作用, 包括碳水化合物和脂质的新陈代谢^[2]。例如, 铜的每日必需摄入量为1.5 - 2.0 mg, 因为对于许多活的有机体来说, 正常的新陈代谢要求铜的浓度接近40 ng/mL^[3]。然而, 含量过高的铜对于血液循环系统和肾脏来

说又是有毒的。因此食物原料中上述提及的所有必需元素的含量必需控制在每日基础需要量的水平。这就要求不断加强对食品样品中这些必需元素水平的监测。为此, 需要一个非常灵敏、而且迅速、成本低廉的方法。常规的用来定量食品样品中的痕量金属的方法有电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)^[4], 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^{[5] [6]}, 石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS)^[7], 以及火焰原子吸收光谱法(FAAS)^{[8] [9] [10]}。与其他技术相比较来说, 火焰原子吸收光谱法具有良好的准确度, 低廉的成本以及简单易操作等特点。

本次研究的目的是两部分组成: (1)使用火焰原子吸收光谱法准确地分析市场上一些主要的香料品牌中必需金属的水平(尤其是: 钴、铜、锰、镍和锌); (2) 将测量水平与美国农业部(USDA)推荐的每日最高允许摄入量进行交互参考。

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, 该软件具有用于样品分析, 报告和数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。这种固态检测器可以在低波长紫外区和高波长同样实现高效检测。用于火焰实验的条件见下面列出的表1(第3页)。采用高灵敏度雾化器(序列号码 N3160144)所有样品的读数时间为3.0秒, 信号类型为AA, 标准曲线为线性通过零点。



图1. PerkinElmer® PinAAcle™ 900T原子吸收分光光度计

使用微波样品前处理系统来消解香料样品和标准参考物质(CRM)。这是一个工业型微波炉, 配备了各种可以优化样品消解过程的附件。样品使用100mL聚四氟乙烯-TFM高压消解罐进行消解。样品消解程序按照以下给出的表2中的程序进行, 参照的美国环保部(EPA)给定的样品消解程序(Method 3052)。

标准物质, 样品和标准参考物质的制备

PerkinElmer公司用于原子光谱的单元标准物质, 作为标准储备液用来制备工作曲线(Part Nos. Co: N9303766; Cu: N9300183; Mn: N9303783; Ni: N9300177; Zn: N9300178)。工作曲线是在50毫升独立的锥形的聚丙烯瓶(序列号 B0193234)中经系列容积比稀释制备而成。在进行样品分析之前, 每个单独的金属离子所做的标准曲线都包括四个点(三个标准点和一个空白点), 其标准曲线相关系数(r^2)均达到0.999以上(附录1-第7-8页)。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。NIST® 1568a 有证参考物: 大米粉中的痕量金属, 用于验证方法。每个元素的质量控制检查标准均配制成曲线中间点的浓度。三个牌子的粉状香料和草药样品(香菜粉, 姜粉和黑胡椒粉)均购于印度的超市用于实验分析。准确称取0.5克左右的样品或标准参考物质, 每个均称取两份, 作为平行样。将称取的样品转移至消解罐中, 消解罐为聚丙烯材质, 消解后的样品用0.2%的HNO₃稀释定容至25mL的聚丙烯管中。实验中使用的所有的样品管清洗干净后用10%(体积比)的HNO₃浸泡至少24小时, 使用前再用去离子水充分冲洗。

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
标准曲线浓度(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 ²	0.9995	0.9999	0.9998	0.9994	0.9999
质量控制标准点(mg/L)	0.50	0.32	0.50	1.0	0.12
灯类型	HCL	HCL	HCL	HCL	HCL
灯序列号 (No.)	N3050118	N3050121	N3050152	N3050145	N3050191

表2. 消解香料和药材使用的程序

顺序	1	2
压力(W)	1000	0
坡升时间(min)	10	0
持续时间(min)	10	20
称重(mg)	~500	
H ₂ O ₂ (mL)	1.0	
HNO ₃ (mL)	7.0	
温度(°C)	180	

结果和讨论

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。而且,优化的火焰条件可以获得最佳灵敏度。WinLab32™专门用于原子吸收的软件提供的独一无二的“优化气体流”有助于最佳灵敏度的获得。这一极其重要的特点有利于分析高基质样品中低含量的分析元素。新的易适型的样品导入系统带有惰性聚合喷雾室,和高精度的雾化器,可以最大限度的获得瞬时稳定性和灵敏度,即使是对于高酸性基质的样品(像这里使用的一个样品就是如此)。显而易见,以下表中的低浓度标准信号值(表3)都能够获得极佳的百分相对标准偏差(%RSD)。

表3. 标准曲线中间点重复测定10次的精密度(%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

标准参考物质的测定值与标准值的符合度也良好,证明了通用的校准的准确性,以及建立的整个方法(表4)的准确性。方法的检出限(MDLs)计算见(表5),计算基于测定的七次试剂空白的标准偏差(t 值= 3.14, ρ = 0.02),同时还考虑到了样品的稀释倍数。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。另外,还进行了样品消解后的回收率实验,结果概括于以下表6中。消解后测定的回收率很容易达到符合美国环保署制定的±15%的要求。但是,众所周知,不完

表4. 使用火焰原子吸收光谱法测定标准参考物质

NIST® 1568a 大米粉		
分析元素	标准值(μg/g)	测定值(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和Ni没有参考元素		

表5. 香料中必需元素的典型检出限(MDLs)

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

全矿化的样品在微波消解过程中, 其中的被分析物很难转移到溶液中, 从而在分析中易产生光化学干扰^[11]。香料分析结果概述于表6中。例如, 美国农业部规定的铜的每日最大允许摄入量为10.0毫克。结果(表7)表明: 因为没有人能够每天吃 ≥ 300 克以上的香料, 所以铜的摄入水平不会超过美国农业部规定的每日最大允许摄入量。

结论

本研究建立的方法: 使用PinAAcle 900T原子吸收分光光度计以火焰原子吸收方式以及微波消解前处理方式准确测定香料混合物中的Co, Cu, Mn, Ni和Zn。结果证实: 经过微波消解后, 香料中的Co, Cu, Mn, Ni和Zn溶解于酸溶液中, 经PinAAcle 900T火焰原子吸收光谱法测定, 没有任何干扰。PinAAcle 900H (火焰和氘灯石墨炉一体) 和PinAAcle 900F (单火焰) 分光光度计均可用于此项分析。

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. Sheikhshoae, 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. W. ochowicz, K. Szczepanik, Polish Journal of Environmental Studies, 11(5) (2002) 467–471.

表6.消解后的加标回收率研究-基于浓度稀释后的方案(每个样品重复测定两次(n=2))

分析元素	样品回收率 (%)		加标量 (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.使用火焰原子吸收法测定香料和草药样品中金属浓度与USDA限值的比较(每个样品和平行样都重复测定两次(n=2))

分析元素	USDA 规定限量(mg)	黑胡椒粉(mg/kg)		香菜粉(mg/kg)		姜粉(mg/kg)	
		样品	重复值	样品	重复值	样品	重复值
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

*没有找到USDA规定的最高允许摄入量参考值

附录 I 各分析元素的标准曲线

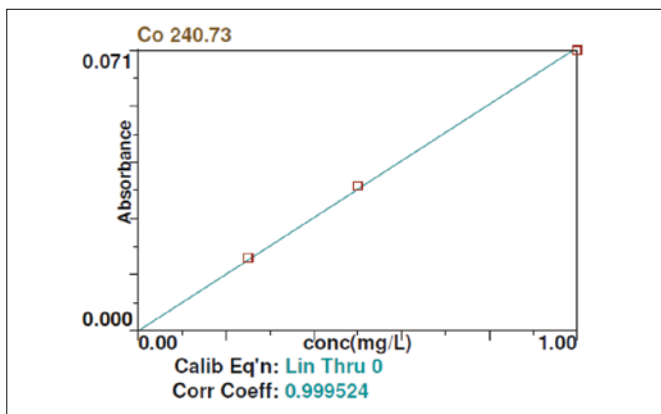


图2. 使用火焰原子吸收测定Co的标准曲线

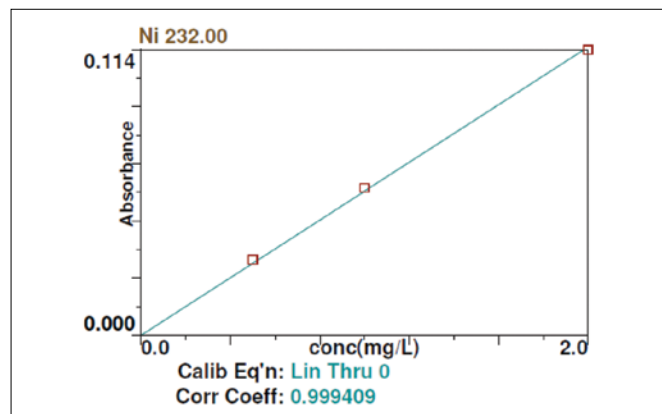


图5. 使用火焰原子吸收测定Ni的标准曲线

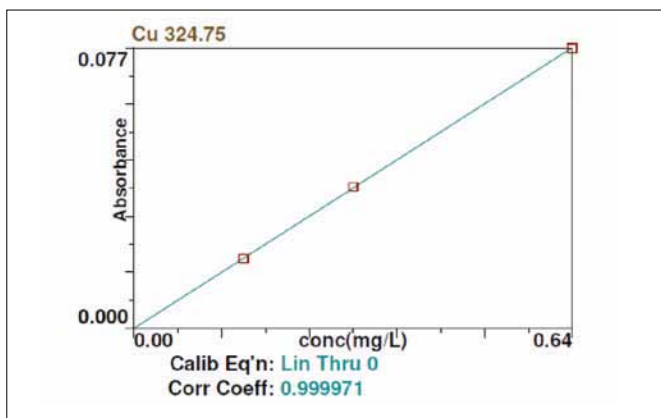


图3. 使用火焰原子吸收测定Cu的标准曲线

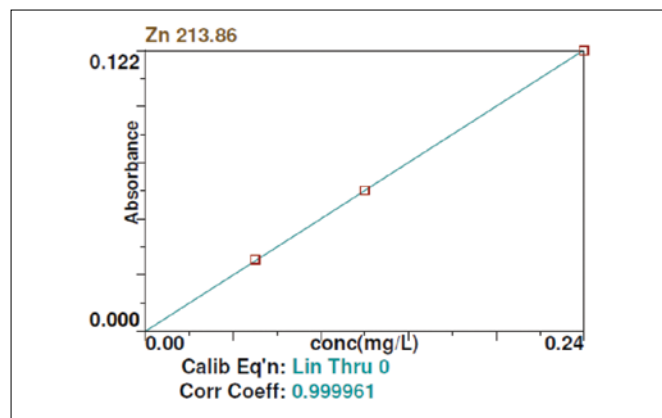


图6. 使用火焰原子吸收测定Zn的标准曲线

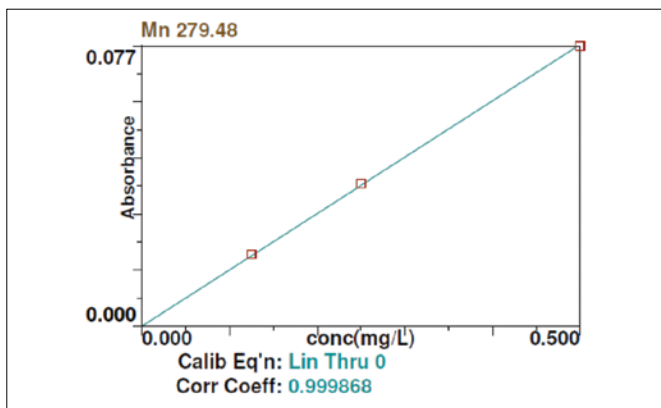


图4. 使用火焰原子吸收测定Mn的标准曲线

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持有者或所有者的财产。