



## 使用 Agilent 4100 微波等离子体-原子发射光谱仪 (MP-AES) 直接分析牛奶

### 应用简报

#### 食品检验

#### 作者

Daniela Schiavo<sup>1</sup>, George L. Donati<sup>2</sup>, Renata S. Amais<sup>2</sup>, Leonel S. Teixeira<sup>3</sup>, Leticia M. Costa<sup>3</sup> 和 Joaquim A. Nóbrega<sup>2</sup>

<sup>1</sup>安捷伦科技公司, 巴西圣保罗州圣保罗市

<sup>2</sup>圣卡洛斯联邦大学化学系应用仪器分析组, 巴西圣保罗州圣卡洛斯

<sup>3</sup>米纳斯吉拉斯联邦大学化学系, 巴西米纳斯吉拉斯州贝洛奥里藏特



#### 摘要

本方法采用 Agilent 4100 MP-AES, 分析了脱脂液态牛奶样品以及脱脂奶粉标准参考物质中的 Al、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn 和 Zn 等元素。样品采用 10% V/V 叔胺水溶液稀释后 (PH=8.0) 直接上机测定。采用 OneNeb 雾化器引入样品, 该雾化器采用分散流技术。MP 专家软件的自动背景校正功能最大程度降低了基质效应和背景发射, 提高了灵敏度和准确度。检测限介于 0.8-76  $\mu\text{g/L}$  之间, 采用外标法或标准添加法 (MSA) 得到的准确度都完全满足要求。MP-AES 的操作及维修成本更低, 此外, 它的检测限也大大低于 FAAS 的检测限, 可以与 ICP-OES 的检测限相媲美。



Agilent Technologies

## 前言

由于牛奶在水中的溶解度相对较高，因此对牛奶进行直接分析可以避免复杂的样品前处理过程。但是，牛奶是一种复杂的胶体系统，具有如脂肪乳浊液、酪蛋白胶粒悬浮物以及水相等不同组分 [1]。已经证实，在对牛奶溶液进行直接分析时，某些分析物在各相中的分布不同 [2]，并且，样品雾化以及原子化干扰的相关问题可能会降低分析准确度和精确度 [3, 4]。

解决其中一些问题的有效方案是在叔胺混合物中对样品进行稀释 [5, 6]。该试剂可使酪蛋白胶粒游离，并稳定水中的阳离子 [5]。此外，使用高效的雾化系统也能够提高精确度和准确度。最近的研究表明：基于分散流雾化技术的雾化器（如 OneNeb 雾化器）能够生成更小、粒径分布更窄的气溶胶颗粒，从而带来更高的灵敏度、精确度和准确度 [7, 8]。

本应用简报介绍了使用 Agilent 4100 MP-AES 检测牛奶中的 Al、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn 和 Zn。用氮气形成等离子体，而氮气则由空气压缩机以及氮气发生器供应。与传统的更换气瓶方式相比，实验室自行进行气体发生的明显优势是降低了运行和维护成本。此外，在用叔胺混合物进行简单的稀释后，结合微波诱导等离子体的卓越稳定性和 OneNeb 雾化器，可以灵敏而准确地测定牛奶样品。

## 实验部分

### 仪器

使用 Agilent 4100 MP-AES 进行所有的分析测定。样品引入系统由双通道旋流雾化室和 OneNeb 雾化器组成。使用安捷伦 MP 专家软件自动扣除分析信号中的背景信号。在这种情况下，记录空白溶液的背景光谱，然后从每个参比和分析样品溶液中扣除背景光谱。另外，这个软件还可优化每个分析物的雾化压力和观测位置。正是由于进行了优化，并且都是按顺序进行分析，所以每个分析物均是在优化条件下而非折中的采集条件下进行分析的。

表 1 和表 2 列出了直接对牛奶进行分析时的仪器操作条件。

表 1. Agilent 4100 MP-AES 操作条件

| 仪器参数     | 操作条件   |
|----------|--------|
| 雾化器      | OneNeb |
| 雾化室      | 旋流双通道  |
| 读取时间 (s) | 5      |
| 重复次数     | 3      |
| 稳定时间 (s) | 15     |
| 背景校正     | 自动     |

表 2. 使用 MP-AES 测定 Al、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn 和 Zn 时的波长、观测位置以及雾化器压力

| 元素 | 波长 (nm) | 观测位置 (nm) | 雾化器压力 (kPa) |
|----|---------|-----------|-------------|
| Al | 396.152 | 0         | 240         |
| Cr | 425.433 | -10       | 220         |
| Cu | 324.754 | -20       | 240         |
| Fe | 385.991 | 10        | 80          |
| Mg | 285.213 | -10       | 200         |
| Mn | 403.076 | 0         | 220         |
| Zn | 213.857 | 10        | 100         |

## 试剂和标准溶液

硝酸（默克公司，德国达姆斯塔特）事先用亚沸蒸馏系统（Milestone，意大利索里索莱）纯化，纯化后的硝酸用于所有溶液的制备。使用含 1000 mg/L Al、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn 和 Zn 的单元素储备液（Tec-Lab，Hexis，巴西圣保罗州圣保罗市）制备标准参比溶液，并进行加标实验。用蒸馏水（18.2 MΩ cm，Mili-Q，密理博，美国马萨诸塞州贝德福德）稀释储备液（CFA-C，Spectrasol，美国纽约沃里克），制备含 10% v/v 水溶性叔胺混合物的溶液，并用超纯 HNO<sub>3</sub> 调节 pH 值到 8.0，作为分析空白溶液。用分析空白溶液制备所有的参考标准溶液，分析这些标准溶液以获得每种元素的分析校准曲线。

## 样品和样品前处理

使用来自美国国家标准技术研究院（NIST，美国马里兰州盖瑟斯堡）的脱脂奶粉标准参比物（SRM 1549）验证方法的准确度。将每份约 0.1 g 的奶粉溶解到 10% v/v 的 CFA-C（pH 8.0）中，体积定容为 10 mL。对混合液进行涡旋混合，两分钟后得到相对透明的溶液。

此外，还对购自本地市场的一种脱脂液体牛奶样品进行了分析。用 10% v/v 的 CFA-C（pH 8.0）将每份 0.5 mL 的样品稀释至 10 mL。进行加标实验以验证方法的准确度。将 Al、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn 和 Zn 的标准参比溶液加到样品中，最终浓度为 20 μg/L（Al、Cr 和 Cu），500 μg/L（Mg）或 2500 和 5000 μg/L（Fe、Mn 和 Zn）。

## 结果

连续测量空白液 16 次，将标准偏差的 3 倍和 10 倍除以校准曲线的斜率，分别得到检测限（LOD）和定量限（LOQ）。表 3 列出了所有分析物的检测限和定量限。结果表明 4100 MP-AES 的检测能力非常出色。与需要使用氧化性气体（如一氧化二氮）来检测 Cr 和 Al 的火焰原子吸收光谱（FAAS）等方法相比，微波等离子体方法具有非常突出的优势。此外，4100 MP-AES 的检测限比 FAAS 的检测限几乎低一个数量级。

表 3. 使用 MP-AES 测定 Al、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn 和 Zn 的检测限和定量限

| 元素 | LOD <sup>a</sup> (μg/L) | LOQ <sup>a</sup> (μg/L) | 液体牛奶样品的 LOD <sup>b</sup> (μg/L) |
|----|-------------------------|-------------------------|---------------------------------|
| Al | 1.4                     | 4.5                     | 28                              |
| Cr | 0.8                     | 2.8                     | 16                              |
| Cu | 2.4                     | 7.9                     | 48                              |
| Fe | 0.4                     | 1.5                     | 8.0                             |
| Mg | 76                      | 250                     | 1500                            |
| Mn | 3.8                     | 13                      | 76                              |
| Zn | 28                      | 95                      | 560                             |

<sup>a</sup> 仪器的检测限和定量限

<sup>b</sup> 将样品稀释考虑在内的检测限（牛奶以 1:20 体积比溶于 10% v/v 的 CFA-C 中，pH 8.0）

为了评估该方法的准确度，我们分析了脱脂奶粉标准参比物（NIST SRM 1549），所得 Al 和 Mg 的回收率分别为 100% 和 108%（表 4）。由于该 SRM 中 Cr、Cu、Fe、Mn 和 Zn 的浓度低于 LOD，因此，还使用了一种脱脂液体牛奶样品进行加标实验。针对 Cu、Fe 和 Mg 的分析准确度完全满足要求。但是，使用外标法时，Al、Cr、Mn 和 Zn 的回收率很差，表明这些元素存在基质干扰。需要指出的是，外标法是在没有进行基质匹配的情况下进行的。通过应用标准添加法（MSA），这些元素的回收率也能满足要求。（表 4）。

表 4. 使用 MP-AES 测定 CFA-C 稀释牛奶中的 Al、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn 和 Zn

| 样品                         | 分析元素            | 参比物/添加浓度 (µg/L) | 实测浓度 (µg/L)   | 回收率 (%) |
|----------------------------|-----------------|-----------------|---------------|---------|
| NIST SRM 1549 <sup>a</sup> | Al              | 2.0             | 2.0 ± 0.2     | 100     |
|                            | Mg              | 1200 ± 30       | 1300 ± 60     | 108     |
| 脱脂液体牛奶                     | Al <sup>b</sup> | 0               | < 1.4         | -       |
|                            |                 | 20              | 21 ± 6        | 105     |
|                            |                 | 200             | 21 ± 6        | 105     |
|                            | Cr <sup>b</sup> | 0               | < 0.8         | -       |
|                            |                 | 20              | 18 ± 1        | 90      |
|                            | Cu              | 0               | 216 ± 8       | -       |
|                            |                 | 20              | 20 ± 1        | 100     |
|                            | Fe              | 0               | < 0.4         | -       |
|                            |                 | 2500            | 2688 ± 0.2    | 107.5   |
|                            |                 | 5000            | 4807 ± 0.2    | 96.1    |
|                            | Mg              | 0               | 138000 ± 2000 | -       |
|                            |                 | 500             | 480 ± 60      | 96      |
| Mn <sup>b</sup>            | 0               | < 3.8           | -             |         |
|                            | 2500            | 2506 ± 0.06     | 100.3         |         |
|                            | 5000            | 5141 ± 0.02     | 102.8         |         |
| Zn <sup>b</sup>            | 0               | 0.131 ± 0.002   | -             |         |
|                            | 2500            | 2809 ± 0.008    | 112.4         |         |
|                            | 5000            | 5339 ± 0.117    | 106.8         |         |

<sup>a</sup> 数值单位 mg/kg

<sup>b</sup> 使用标准添加法 (MSA) 得到的结果

## 结论

结合 CFA-C 稀释样品和采用分散流技术的 OneNeb 雾化器, 并通过 Agilent 4100 MP-AES 直接进行牛奶分析是一种简单有效的方法, 可轻松实现常规分析。4100 MP-AES 除了相对较低的操作和维护成本外, 其检测能力也大大优于 FAAS 方法, 可与 ICP-OES 相媲美。

考虑到牛奶胶体系统的复杂性, 并且没有使用内标校准或基质匹配, 可依据样品情况使用外标法或标准添加法, 得到的准确度都完全满足要求。

## 参考文献

1. R. G. Jensen, Ed., *Handbook of Milk Composition*, Academic Press, London, 1995, 919p.

2. P. Pohl and B. Prusisz, Determination of Ca, Mg, Fe and Zn partitioning in UHT cow milks by two-column ion exchange and flame atomic absorption spectrometry detection, *Talanta* 71 (2007) 715-721.

3. S. E. Emmett, Analysis of liquid milk by inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 3 (1988) 1145-1146.

4. E. Coni, A. Stacchini, S. Caroli and P. Falconieri, Analytical approach to obtaining reference values for minor and trace elements in human milk, *J. Anal. At. Spectrom.* 5 (1990) 581-586.

5. J. A. Nóbrega, Y. Gélinas, A. Krushevska and R. M. Barnes, Direct determination of major and trace elements in milk by inductively coupled plasma atomic emission and mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 12 (1997) 1243-1246.

6. C. C. Nascentes, M. A. Z. Arruda, A. R. A. Nogueira and J. A. Nóbrega, Direct determination of Cu and Zn in fruit juices and bovine milk by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry, *Talanta* 64 (2004) 912-917.

7. A. M. Gañán-Calvo, Enhanced liquid atomization: from flow-focusing to flow-blurring, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 214101.

8. M. A. Aguirre, N. Kovachev, B. Almagro, M. Hidalgo and A. Canals, Compensation for matrix effects on ICP-OES by on-line calibration methods using a new multi-nebulizer based on Flow Blurring® technology, *J. Anal. At. Spectrom.* 25 (2010) 1724-1732.

[www.agilent.com/chem/cn](http://www.agilent.com/chem/cn)

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更, 恕不另行通知。

© 安捷伦科技(中国)有限公司, 2013

2013年4月10日印刷

出版号: 5991-2071CHCN



Agilent Technologies