

## 使用 ICP-OES 测定绿橄榄中的铜

智能冲洗功能将分析时间缩短了 60%，节省了 191.4 L 氙气



### 作者

Ryley Burgess,  
安捷伦科技公司，澳大利亚

### 前言

食品掺假往往是受金钱利益的驱使，但这种做法可能会导致严重的健康问题，具体取决于所用的掺假方法。对于绿色食用橄榄，颜色通常被视为新鲜度和市场价值的指标。

含铜化合物被用于增强不新鲜或低品相产品的颜色。硫酸铜用于“涂覆”橄榄，色素 E-141ii（含有叶绿素铜复合物）用作添加剂来增强颜色。在世界许多地区，将 E-141ii 添加到食用橄榄中被认为是一种欺诈行为。例如，美国食品药品监督管理局和欧盟法规不允许在食用橄榄中添加基于叶绿素铜的色素 [1, 2]。

虽然 LC/MS 广泛用于定量分析食品中的铜化合物，但元素浓度通常采用火焰原子吸收光谱 (FAAS)、电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES) 或 ICP 质谱 (ICP-MS) 进行测定。

ICP-OES 非常适用于分析保存食用橄榄的盐水。通常，采用径向观测等离子体来抵消由高浓度钠基质引起的任何干扰效应。但在本研究中，使用 Agilent 5110 ICP-OES 在同步垂直双向观测 (SVDV) 模式下分析食品消解液和盐水样品。采用智能光谱组合技术 (DSC) 的 SVDV 可选择并结合来自垂直取向等离子体的轴向和径向光，在一次读数中完成所有波长的测量。从垂直取向等离子体轴向读取的波长可提供远低于径向观测的检测限。垂直炬管还能对总溶解态固体量 (TDS) 高达 30% 的盐水样品进行可靠分析，这意味着可减少清洁维护时间、停机时间和备用炬管的个数。本研究中分析的盐水约含 10% TDS。

除了对所选元素进行定量分析外，Agilent ICP Expert 软件还使用 IntelliQuant (软件的一种半定量功能) 进行快速定性分析。通过执行全波长扫描，IntelliQuant 可鉴定并计算样品中多达 70 种元素的近似浓度，可快速鉴定可能导致谱图重叠的元素，简化方法开发。此功能可使食品实验室的分析人员在不更改其常规方法的情况下，监测样品中的其他元素。IntelliQuant 可采集 167–785 nm 的数据，每个样品的分析时间仅增加 15 秒。

使用高速 Vista Chip II CCD 检测器可快速处理所有 5110 ICP-OES 数据，从而缩短分析时间。此外，ICP Expert 软件的另一功能智能冲洗，可进一步提高样品通量。此功能可在冲洗期间监测指定元素波长的强度，当强度达到用户规定的阈值时自动停止冲洗。这种冲洗时间的实时优化可提高样品通量，减少氩气消耗，同时保持良好的准确度。

## 实验部分

### 仪器

使用 Agilent 5110 SVDV ICP-OES 进行所有测量。进样系统由 SeaSpray 玻璃同心雾化器、双通道玻璃旋流雾化室和一个标准 1.8 mm 内径 (id) 中心管炬管组成。所用仪器操作参数如表 1 所示。

表 1. Agilent 5110 ICP-OES 仪器和方法参数

参数	设置
读数时间 (s)	5
重复次数	3
样品提升延迟 (s)	25
稳定时间 (s)	15
智能冲洗	启用
智能冲洗方法	中等
最长冲洗时间 (s)	30
泵速 (rpm)	12
提升和冲洗期间快速泵 (rpm)	80
RF 功率 (kW)	1.30
辅助气体流速 (L/min)	1.00
等离子体流速 (L/min)	12.0
雾化器流速 (L/min)	0.70
观测高度 (mm)	8
观测模式	SVDV
样品泵管	白色-白色
内标泵管	黑色-黑色
废液泵管	蓝色-蓝色
背景校正	拟合

### 校准标样

通过稀释 1000 ppm Cu 单元素标准储备溶液 (安捷伦科技公司)，配制浓度为 0.5、2、5 和 10 ppm 的工作校准标样。由 1000 ppm Y 单元素标准储备溶液 (安捷伦) 配制 2 ppm Y 内标。

使用 IntelliQuant 校准试剂盒 (安捷伦) 中的两组多元素标样 #1 和 #2，配制浓度为 0.5、5 和 50 ppm 的自定义 IntelliQuant 校准标样。此外，由 5000 ppm 多元素标准储备溶液 (AccuStandard) 配制 1000 ppm 由 Ca、K、Mg 和 Na 组成的多元素标样。

利用 2% HNO<sub>3</sub> 使所有空白和标样与盐水样品的酸度相匹配。此酸由分析级的 69% 硝酸和 18.2 MΩ Millipore 水配制而成。

## 样品前处理和内标

保存在盐水中的三种不同品种的绿橄榄购自澳大利亚墨尔本地的商店。上述样品分别称为 J1、J2 和 J3。还分析了 J1 和 J3 的盐水样品，这些样品分别称为 B1 和 B3。

两种盐水溶液都含有盐、水、乳酸、柠檬酸和抗坏血酸。为了补偿由复杂混合物引起的任何基质干扰，使用钇作为内标并在 371.029 nm 处进行监测，其通过三通在线添加。

使用 CEM MARS 6 微波消解系统 (Buckingham, UK) 对橄榄样品进行微波消解，以备分析。将由 2 mL 浓过氧化氢和 8 mL 浓硝酸组成的酸混合物加入到 0.5 g 橄榄样品中。微波消解设置如表 2 所示。然后使用 Milli-Q 去离子水 (DIW) 将消解液 (绿色透明溶液) 稀释至 50 mL。

表 2. 绿橄榄样品消解的方法设置

设置	值
功率 (W)	1030–1800
程序升温时间 (min)	20:00–25:00
保持时间 (min)	15:00
温度 (°C)	210

使用滤纸过滤盐水样品以除去所有橄榄碎片。然后使用 2% (v/v) 硝酸按 1:5 稀释过滤后的盐水样品。

## 结果与讨论

### 方法检测限

重复测定 10 次加标了 10 ppb Cu 的方法空白样，根据  $3\sigma$  获得 Cu 的方法检测限 (MDL)。结果为两台不同仪器上 6 次测定的平均值。

表 3. 元素波长和溶液中的 MDL

元素与波长 (nm)	MDL (ppb)
Cu 324.754 nm	1.04

### 校准线性

图 1 为获得的 Cu 324.754 nm 的线性校准，范围上限为 10 ppm。整个浓度范围内的校准系数大于 0.9999 (表 4)，各个点的校准误差均小于 6%。

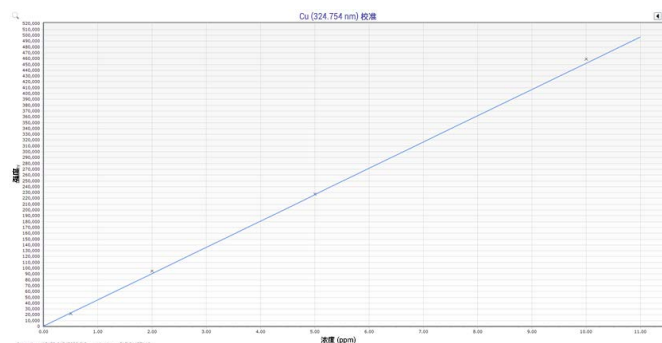


图 1. Cu 324.754 nm 的校准曲线

表 4. 波长与工作校准范围

元素与波长 (nm)	背景校正/干扰校正	浓度范围 (ppm)
Cu 324.754	拟合	0.0–10.0

### 稳定性和精密度

为了验证 5110 ICP-OES 的稳定性和精密度，向盐水样品中加标 50 ppb Cu，然后在 8 小时内测量约 370 次。由于采用垂直取向等离子体和固态 RF 系统，等离子体在运行期间非常稳定。

如图 2 所示，与预期浓度相比，获得的回收率偏差小于 5%。在运行期间表现出了优异的精密度 (RSD 小于 1.5%)。

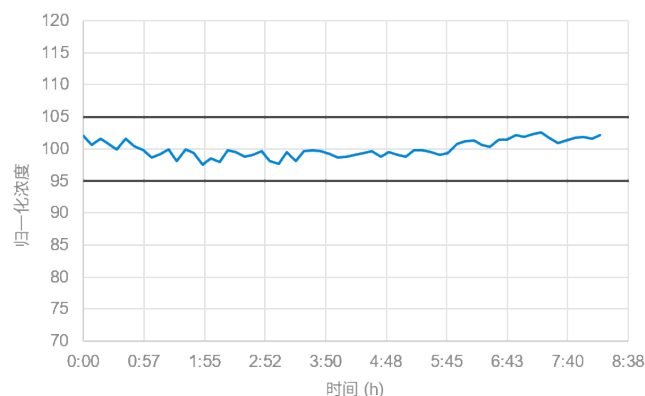


图 2. 加标了 50 ppb Cu 的 10% 盐水样品 B3 中 Cu 324.754 nm 的长期稳定性曲线。黑色实线表示  $\pm 5\%$  的偏差

## 加标回收率

为验证方法的准确度，对所有样品加标 Cu，计算回收率。表 6 展示了五种不同样品的实测浓度和回收率结果。加标回收率为两台仪器上对加标样品分析三次 (n = 6) 所获得的结果平均值。每种样品类型的回收率结果处于加标浓度值的 ±10% 以内。这些出色的回收率证明 5110 ICP-OES 能够准确测定简单和复杂基质中 ppb 和 ppm 级的 Cu。

表 6. 橄榄样品 (J1、J2 和 J3) 消解液和盐水样品 (B1 和 B3) 的加标回收率结果

样品	稀释样品的实测浓度 (ppm)	稀释样品的加标浓度 (ppm)	稀释样品加标后的实测浓度 (ppm)	回收率 (%)
J1	0.684	2	2.567	94.1
J2	0.0197	0.05	0.0668	94.2
J3	0.0198	0.05	0.0663	93.0
B1	1.694	2	3.791	104.9
B3	0.0353	0.05	0.0879	105.2

## 优化冲洗时间

橄榄和盐水样品中 Cu 的浓度可能各不相同，因此使用安捷伦的智能冲洗软件功能来优化冲洗时间。对于 35 个样品的载样量，将智能冲洗设置为“中等”，平均可节省 11 分钟 (表 7)。将智能冲洗设置为“快速”可进一步提高样品通量，对低浓度样品来说，这是一种非常适用的设置。

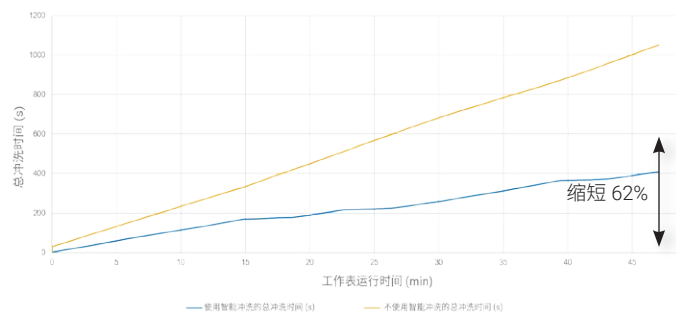
在加标回收率测试期间，记录每次样品运行 (n = 6) 的总冲洗时间并取平均值，计算智能冲洗功能节省的总时间。如果所有测量均使用默认冲洗设置，则所有样品 (包括仅含痕量 Cu 的样品) 都需要 30 秒的冲洗时间。

使用智能冲洗功能，Cu 浓度在校准范围低浓度端的样品仅需要约 3 秒的冲洗时间。正如所料，高浓度样品需要较长冲洗时间 (最多 20 秒) 才能达到用户设定的强度阈值。35 个样品在使用和不使用智能冲洗时的总冲洗时间如图 3 所示。使用智能冲洗进行分析所需的时间缩短了约 60%。

样品间冲洗时间缩短可增加样品通量，减少每个样品的氩气消耗量。在本研究中，使用智能冲洗功能在 35 个样品运行期间总共节省了 191.4 L 氩气 (表 7)。

表 7. 35 个样品运行的智能冲洗和常用冲洗设置 (n = 6) 的比较

不使用智能冲洗的总冲洗时间 (min)	使用智能冲洗的平均总冲洗时间 (min)	平均节省时间 (min)	平均节省氩气 (L)	氩气流速* (L/min)
17.5	6.5	11	191.4	17.4



\* 氩气流速包括多吹扫

图 3. 样品运行期间的总冲洗时间：使用智能冲洗 (蓝线) 与默认冲洗时间 30 秒 (橙线) 的比较

## 自动全谱扫描

当监测样品以证明是否掺假或受到污染时，全扫描的定性分析数据非常重要。安捷伦的 IntelliQuant 功能可对样品中多达 70 种元素进行快速鉴定和半定量分析，每个样品不超过 15 秒。

使用 IntelliQuant 获得盐水样品 (B1) 和加标了 Cu 的 B1 的全谱扫描结果。此软件生成的元素周期表热图直观地显示了样品中所含元素的相对浓度。

图 4a 和 4b 分别为未加标和加标的 B1 样品的热图。低浓度元素显示为黄色，中等浓度显示为橙色，高浓度则显示为红色。浓度范围可由用户调节。未加标和加标盐水样品的热图清楚地显示了 Cu 浓度的增加。

两个热图中 Ca 和 K 浓度的细微差异是由于使用了单独的盐水试样作为样品。

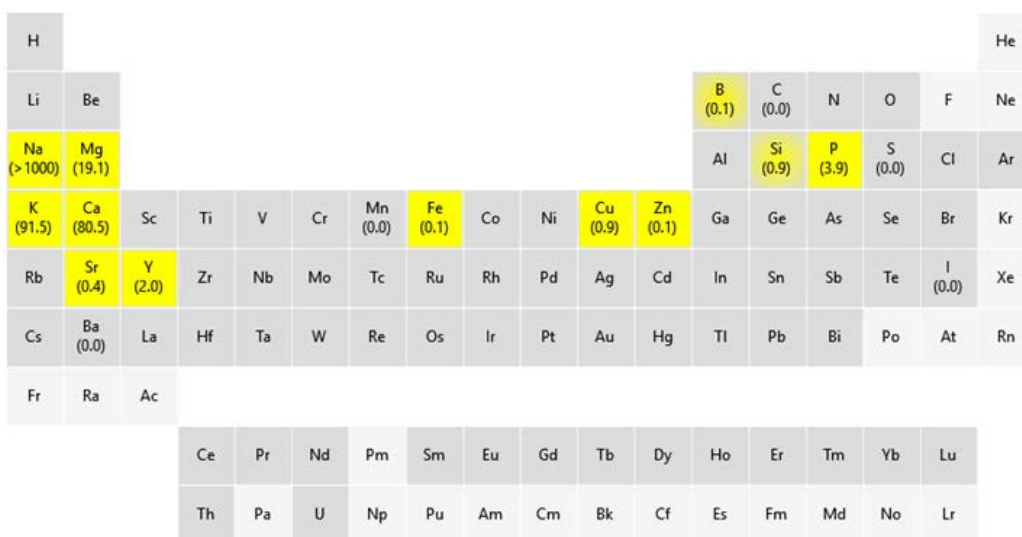


图 4a. 未加标 B1 的 IntelliQuant 热图

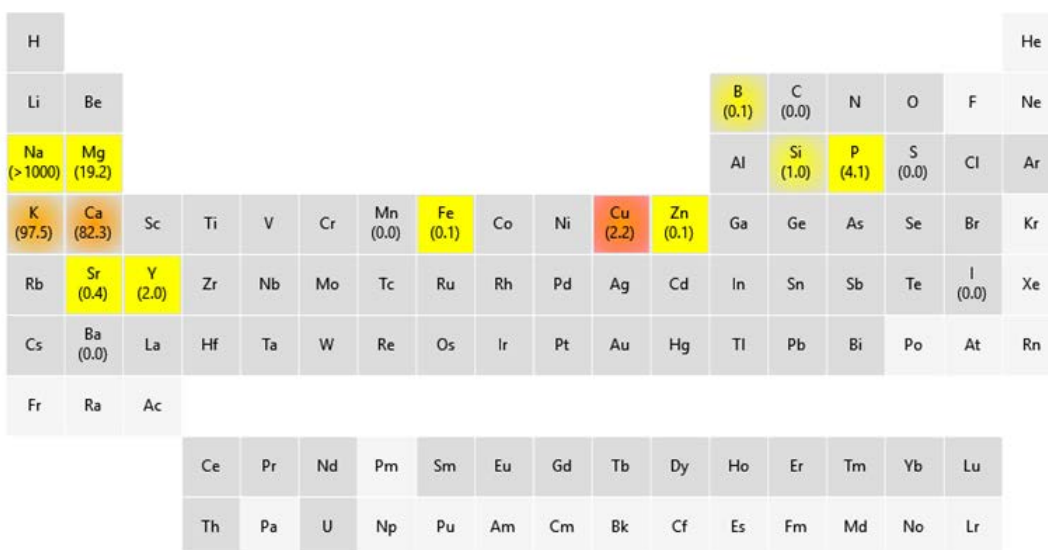


图 4b. 加标 B1 的 IntelliQuant 热图

## 结论

Agilent 5110 SVDV ICP-OES 非常适合用于准确定量分析绿橄榄以及保存农产品的盐水中的铜。

使用 IntelliQuant 还可对盐水样品进行快速半定量分析。IntelliQuant 可在 15 秒内从 167–785 nm 的整个波长范围采集数据，是监测样品中的污染物以及掺假样品中含金属化合物的一款有用工具。

使用高速 Vista Chip II CCD 检测器可快速处理所有 5110 ICP-OES 数据，从而缩短分析时间，减少每个样品的氩气消耗量。

使用 ICP Expert 软件的智能冲洗功能进一步提高了此方法的分析效率和成本效益。本研究中，智能冲洗功能将冲洗时间缩短了约 60%，从而节省了超过 190 L 的氩气消耗量。

## 参考文献

1. US FDA Color Additive Status List For Industry, 2017-11-15. 2018 年 2 月查阅, [www.fda.gov/forindustry/coloradditives/coloradditiveinventories/ucm106626.htm](http://www.fda.gov/forindustry/coloradditives/coloradditiveinventories/ucm106626.htm)
2. Scientific Opinion on re-evaluation of copper complexes of chlorophylls (E 141(i)) and chlorophyllins (E 141(ii)) as food additives, *European Food Safety Authority (EFSA) Journal*, Volume 13, Issue 6, **2015**

查找当地的安捷伦客户中心:

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

免费专线:

**800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)**

联系我们:

**LSCA-China\_800@agilent.com**

在线询价:

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

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

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。