根据中国标准方法使用 Agilent 5100 SVDV ICP-OES 分析奶粉

应用简报

食品检测

作者

Neli Drvodelic

安捷伦科技公司
澳大利亚墨尔本



前言

牛奶的元素组成能够很好地指示环境的污染情况。牛奶在为人类提供必需元素的同时，也是有毒金属摄入的重要途径 [1]。因此，人们开发了一系列标准方法和指南以监测牛奶及牛奶类产品中的元素含量。例如，中国国家食品安全标准 GB 5413.21—2010 就规定了对婴幼儿食品、原料乳以及乳制品中钙、铁、锌、钠、钾、镁、铜和锰的测定。

Agilent Technologies

奶粉中的许多常量营养元素（如 Na、K 和 Ca）的含量很高。同时还必须测定低浓度的有毒元素，因此仪器的灵敏度至关重要。为了达到有毒元素所要求的低定量限，人们倾向于使用水平观测 ICP-OES 仪器，但同时也必须考虑如何测定高浓度的常量营养元素。以往研究 [2, 3] 表明，向标样和样品中添加铯 (Cs) 内标和 Cs 离子抑制剂有助于测定高浓度的 Na 和 K 等元素。覆盖宽的测定范围的另一个途径是使用双向观测 (DV) ICO-OES 仪器，用水平观测测定痕量元素，用垂直观测测定营养元素。但是，为了分析所有元素，传统的 DV 仪器需对样品进行多次序列分析。

在本文中，我们使用拥有独特智能光谱组合 (DSC) 技术的 Agilent 5100 同步垂直双向观测 (SVDV) ICP-OES，一次读数同时完成水平和垂直光路测定，确保垂直光路测定 Na 和 K 等常量元素，同时水平光路测定痕量元素 [4]。这样一来扩展了测定的上限，降低了 Na 和 K 等营养元素的分析干扰，同时还可测定 Zn、Cu 和 Mn 等痕量元素，无需耗费额外时间，更可降低每个样品分析的氩气消耗量，获得准确而精密的数据以及无与伦比的线性动态范围 (LDR)。

本实验遵循中国 GB 5413.21—2010 标准方法，另外还通过分析美国国家标准技术研究院 (NIST) 8435 全脂奶粉标准参比物质 (SRM) 对方法的准确度和有效性进行了评估。

仪器

使用带 DSC 的 Agilent 5100 SVDV ICP-OES 进行所有测量，该仪器可同时运行水平和垂直观测分析。如需更高的操作灵活性，可从 5100 SVDV ICP-OES 的四种模式中进行选择：同步垂直双向观测、垂直双向观测、垂直观测以及水平观测。所有 5100 配置均包括一个垂直炬管和 27 MHz 自激式固态 RF 发生器，使用户得以测定包括高基质食品样品在内的最具挑战性的样品，而且减少了对清洁的需求，缩短了停机时间，降低了炬管的更换频率。

样品引入系统由 Seaspray 雾化器、双通道玻璃旋流雾化室和标准 1.8 mm 炬管组成。使用 SPS 3 自动进样器输送样品。使用钇作为内标并通过三通在线添加。

仪器的操作条件见表 1。

表 1. Agilent 5100 SVDV ICP-OES 的操作参数

参数	设置
读取时间 (s)	10
重复次数	3
样品吸入延迟 (s)	20
稳定时间 (s)	15
冲洗时间 (s)	30
泵速 (rpm)	15
快速泵 (rpm)	80
RF 功率 (kW)	1.3
辅助气流量 (L/min)	1.0
等离子体流量 (L/min)	12
雾化气流量 (L/min)	0.7
观测高度 (mm)	6
样品泵管	白色/白色
内标泵管	橙色/绿色
内标	所有元素均以 Y 371.029 为内标

实验部分

标样和样品前处理

本研究使用 NIST SRM 8435 全脂奶粉作为样品。向大约 1.0 g 的奶粉 SRM 中加入浓 HNO_3 (7 mL) 和 30% H_2O_2 (1 mL)，在实验室微波炉中消解。尽管 GB 5413.21—2010 方法中使用了灰化/消解的样品前处理流程，微波消解的方法也是可以接受的。待消解完后，让溶液冷却并在容量瓶中将其定容至 25 mL。最终的酸度大约为 20% v/v HNO_3，稀释比为 1:25。

根据 GB 方法，使用单标储备液制备多元素校准标样。根据表 2 中的浓度制备各个元素不同浓度的标准工作溶液。Na、K、Mg 和 Ca 的校准范围很宽，充分显示了 5100 SVDV 宽的 LDR。GB 方法允许对超出校准范围的样品进行手动稀释，但是 5100 SVDV ICP-OES 的线性动态范围非常出色，完全无需稀释样品。

结果和讨论

在分析过程中重复测定 10 次空白溶液，根据其 3 倍标准差获得方法检测限 (MDL)。如表 3 所示，5100 SVDV ICP-OES 获得的 MDL 低于 GB 方法的规定值。

表 3. 依据 GB 5413.21—2010 指南获得的方法检测限。一次分析获得全部 MDL

元素	MDL (mg/kg)	MDL (mg/100g)	GB 规定的 DL (mg/100g)
K 766.491	1.74	0.17	0.7
Ca 315.887	0.10	0.01	0.7
P 213.618	0.17	0.02	N/A
Na 589.592	0.08	0.01	1.6
S 181.972	1.11	0.11	N/A
Mg 279.078	0.08	0.01	0.2
Zn 202.548	0.006	0.0006	0.002
Sr 421.552	0.0005	0.00005	N/A
Fe 259.940	0.01	0.001	0.003
Cu 327.395	0.01	0.001	0.002
Mo 204.598	0.03	0.003	NA
Mn 257.610	0.003	0.0003	0.005

表 2. 混标溶液的组成和浓度 (µg/mL)

校准标样	Fe	Mn	Cu	Mo	Sr	Mg	Zn	P	S	Ca	K	Na
	浓度 (µg/mL)											
1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	1	1	1	1	10	10	1
2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	5	5	10	10	50	50	10
3	1	1	1	1	1	10	10	100	100	100	100	20
4	5	5	5	5	5	25	25	200	200	250	250	50
5						50	50	500	500	500	500	100
6										750	750	150
7												200

奶粉 SRM 中所测定元素的回收率介于 92%~107%，说明方法准确度很高。从表 4 的结果可以看出 5100 SVDV ICP-OES 只需一次读数即可测定 ppb 至 % 水平的元素，充分证明了它的动态范围极宽。

尽管中国的 GB 方法目前仅涉及对 8 种元素（Ca、Fe、Zn、Na、K、Mg、Cu 和 Mn）的测定，我们还是报告了 SRM 中 P、S、Sr 和 Mo 的结果，因为这些元素对于其他国家/地区的奶粉分析来说可能非常重要。

表 4. 使用 5100 SVDV ICP-OES 分析 NIST 奶粉 8435 SRM

元素	标准值 (mg/kg)	实测值 (mg/kg)	回收率 (%)
常量营养元素			
K 766.491	1.363	1.307	96
Ca 315.887	0.922	0.975	106
P 213.618	0.780	0.716	92
Na 589.592	0.356	0.353	99
微量及痕量元素			
S 181.792	0.265	0.265	100
Mg 279.078	814	749	92
Zn 202.548	28.0	28.9	103
Sr 421.552	4.35	4.37	101
Fe 259.940	1.8	1.9	107
Cu 327.395	0.46	0.46	100
Mo 204.598	0.29	0.27	92
Mn 257.610	0.17	0.18	103

结论

拥有 DSC 技术的 Agilent 5100 SVDV ICP-OES 可在一次读数中同时完成水平和垂直测定，分析速度快且成本效益高。只需测定一次即可分析奶粉 SRM 中的痕量有毒元素和常量营养元素，而且无需电离缓冲液。SVDV 模式下 SRM 中测定的所有元素均获得了出色的回收率，充分说明该方法在宽的动态范围内具有极佳的准确度。本研究表明可以使用 Agilent 5100 SVDV ICP-OES，按照中国标准方法 GB 5413.21 进行奶粉分析。

参考文献

1. P. D. Kluckner, D. F. Brown, R. Sylvestre, “Analysis of milk by plasma emission spectrometry”. ICP Information Newsletter, 1981, 7, 83
2. A. J. Ryan, Direct analysis of milk powder on the Liberty Series II ICP-AES with the axially-viewed plasma. *ICP Instruments At Work,* 1997, ICP-21
3. A. Tame and D. Hoobin , Direct Analysis of Milk Powder by Axially-Viewed Simultaneous ICP-OES（使用水平观测全谱直读 ICP-OES 直接分析奶粉），*安捷伦应用简报*，2010，ICPES-26
4. Technical overview, Synchronous Vertical Dual View (SVDV) for superior speed and performance（技术概述，同步垂直双向观测 (SVDV)——超快的分析速度，卓越的分析性能），*安捷伦出版物*，2014，5991-4853CHCN

www.agilent.com

安捷伦不对本文可能存在的错误或由于提供、展示或使用本文所造成的间接损失承担任何责任。

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，2014

2014 年 7 月 1 日出版

出版号：5991-4900CHCN

Agilent Technologies