



使用 Agilent 4200 MP-AES 测定牛奶中的主要元素

应用简报

食品检测与农业

作者

Courtney Tanabe
加州大学戴维斯分校，美国加利福尼亚州

Fabio Silva
安捷伦科技（巴西）有限公司，巴西

Greg Gilleland
安捷伦科技公司，美国

Jenny Nelson
安捷伦科技公司，美国



前言

牛奶是世界上最重要的食品之一，消费量还在不断增长，在最近几十年经历了迅猛的经济增长和城市化的发展中国家中尤其如此。

作为蛋白质、酶、脂肪、维生素和必需元素（也称为矿物质）等几种营养物质的重要来源，牛奶在人生命的各个阶段都具有重要作用。婴幼儿期的快速生长对牛奶提供的营养物质具有很高的需求。这一发育期需要不同元素的含量均衡，因为矿物质缺乏可能影响身体发育，而过度的矿物质摄入又可能增加渗透负荷，并在儿童的肾发育期间引起并发症。

Ca、K、Mg、Na 和 P 等必需元素在人类及其他动物的组织结构中具有多种生理功能，例如维持渗透/电解质平衡以及充当许多酶的辅因子。生命任何阶段缺乏这些必需元素，都会造成生理系统失调，因

此，必须监测这些元素以确保食品的营养价值。准确分析必需元素对于牛奶等消费量巨大的产品特别重要。

通常使用几种原子光谱技术对牛奶和乳制品中的元素进行定量分析，特别是火焰原子吸收光谱 (FAAS) 和最近推出的微波等离子体原子发射光谱 (MP-AES) 技术。

最近推出的微波等离子体原子发射光谱是入门级原子光谱技术的一次突破性变革。简便易用的 Agilent 4200 MP-AES 相比 FAAS 具有更出色的性能和分析速度，且无需使用有害而昂贵的气体。这有助于提高安全性并降低分析成本。

本研究展示了 Agilent 4200 MP-AES 对经酸消解的新鲜牛奶和奶粉中 Ca、K、Mg、Na 和 P 的定量分析性能，通过分析有证标准物质 (CRM) 并采用 US EPA 合同实验室计划的一些概念进行质量保证。

实验部分

仪器

本研究采用微波等离子体原子发射光谱仪 Agilent 4200 MP-AES (安捷伦科技公司，加利福尼亚州圣克拉拉市) 对消解的牛奶样品进行元素测定。使用 UltraWAVE 单反应室微波消解系统 (Milestone Inc., Shelton CT) 进行酸消解。

标准品与试剂

利用分析纯浓硝酸 (HNO_3 , 67%-69%) 和盐酸 (HCl 32%-35%) 进行样品消解。所用的 18.2 MΩ 去离子水来自 Milli-Q™ 水系统 (Millipore, Darmstadt, Germany)。使用安捷伦 (安捷伦科技公司，加利福尼亚州圣克拉拉市) 和 Spex (SPEX CertiPrep, Metuchen, NJ) 的校准标样配制校准和准确度验证标样。通过分析准确度验证标样和奶粉有证标准物质 (CRM) NIST 1549a (NIST, Gaithersburg, MD) 来实现方法验证。

微波样品消解

几种不同的奶粉和液态牛奶样品购自美国加利福尼亚州的一家超市，并在分析前用 MP-AES 进行消解 (参见表 4)。

为制备用于微波消解的牛奶样品，准确称取约 0.25 g 各种奶粉、0.50 g 粉状 NIST 1549a CRM 和 1 g 各种新鲜牛奶样品，并将其转移至 15 mL 特氟龙消解罐中。向各个样品瓶中加入 6 mL 硝酸和 1 mL 盐酸，然后将样品瓶加盖。另外配制含 6 mL 硝酸和 1 mL 盐酸的空白溶液。按照这一流程对每种牛奶样品和空白溶液重复配制三次。同样，配制了七个 NIST 1549a CRM 样品并将其消解，以便评估分析方法的准确度。

在每批次消解的 14 个样品中，至少两个样品瓶中有 NIST 1549a CRM。每批次中包括一个空白溶液。

按照下列步骤对样品进行微波消解：首先用工业级氮气对消解室加压至 40-45 mTorr，然后在 20 分钟将温度和压力分别逐渐提高至 240 °C 和 150 bar。将温度和压力值再保持 15 分钟 (消解持续时间) 以确保消解完全。

完成该程序后，用去离子水将每个消解的样品稀释至 10 mL 的最终体积，然后用 2% 硝酸溶液再稀释 10 倍。

元素测定

Agilent 4200 MP-AES 相比 FAAS 在检测限、线性范围和样品通量方面提供了更优异的性能。4200 MP-AES 利用磁耦合微波能量和氮气产生强劲而稳定的等离子体。使用氮气替代昂贵的有害气体有助于提高安全性，还能够降低运行成本。氮等离子体处于 5000 K 左右的温度下，避免了 FAAS 中常见的化学干扰，例如难溶性 CaPO_4 的形成。这意味着可以将 FAAS 中通常需要的针对特定元素的样品前处理简化为适合所有元素的单一样品前处理步骤。更强大的激发源还能够实现磷的测定，而这种测定无法在 FAAS 上实现。

仪器对雾化器气体采用质量流量控制，并采用炬管安装定位设计自动连接所有气体。MP Expert 软件可自动优化方法参数，该软件还具有自动背景校正功能。

在 4200 系列 MP-AES 中分析消解牛奶样品的方法条件列于表 1 中。

表 1. 用于测定消解牛奶中 Ca、K、Mg、Na、P 的 MP-AES 4200 运行条件

| 一般条件 | | |
|--------|-----------|---------------|
| 背景校正 | 自动 | |
| 雾化器 | Micromist | |
| 雾化室 | 双通道玻璃旋流 | |
| 泵速 | 10 rpm | |
| 读取时间 | 2 s | |
| 重复次数 | 3 | |
| 稳定时间 | 20 s | |
| 观测位置 | 0 | |
| 元素条件 | | |
| 元素 | 波长 (nm) | 雾化器流速 (L/min) |
| Ca | 422.673 | 0.4 |
| K | 766.491 | 0.8 |
| Mg | 285.213 | 0.4 |
| Na | 588.995 | 0.4 |
| P | 214.915 | 0.35 |
| Y (内标) | 371.029 | 0.4 |

结果与讨论

工作浓度范围和方法检测限

所有元素的校准浓度范围在 5-100 ppm 之间，所有波长下获得的相关系数均高于 0.999。方法检测限 (MDL) 根据 10 次连续空白读数的 3 倍标准偏差 (3σ)

来计算。基于 MDL，方法定量限 (MQL) 按 $3.33 \times$ MDL 进行计算。MDL 和 MQL 汇总于表 2 中。

表 2. 方法检测限 (MDL) 和方法定量限 (MQL), mg/L

| 元素/波长 (nm) | MDL | MQL ⁽¹⁾ |
|------------|-------|--------------------|
| Ca 422.673 | 0.002 | 0.007 |
| K 766.491 | 0.067 | 0.223 |
| Mg 285.213 | 0.002 | 0.007 |
| Na 588.995 | 0.117 | 0.351 |
| P 214.915 | 0.318 | 1.059 |

(1) 样品的定量限必须考虑到奶粉或新鲜牛奶中采用的不同稀释倍数。

质量控制

采用两种策略对方法进行验证：

1. 对七个单独进行消解的 NIST 1549a 牛奶 CRM 样品进行分析，与未知样品分析交叉进行
2. 在方法校准后，立即分析初始校准空白和初始校准验证溶液 (ICB & ICV)，然后每 10 个样品分析一次连续校准空白和连续校准验证 (CCB & CCV) 溶液。ICB/CCB 和 ICV/CCV 分析总共各运行四次

该分析结果如表 3 所示，突出表明 MP-AES 能够可靠地分析消解牛奶样品，准确度、精密度出色，且溶液之间的交叉污染极小。

表 3. NIST 1549a CRM、ICB/CCB 和 ICV/CCV 样品的汇总结果和回收率

| | Ca | K | Mg | Na | P |
|----------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|------------|
| CRM 标准值 (mg/kg) | 8810 ± 240 | 11920 ± 430 | 892 ± 62 | 3176 ± 58 | 7600 ± 500 |
| CRM 实测浓度 (n = 7) ± SD (mg/kg) | 9031 ± 195 | 11683 ± 566 | 928 ± 15 | 3373 ± 108 | 7360 ± 96 |
| CRM 回收率 (%) | 102.5 | 98.0 | 104.1 | 106.2 | 96.8 |
| ICB/CCB (n = 4) 平均值 ± SD (mg/kg) | 0.020 ± 0.001 | 0.780 ± 0.155 | 0.004 ± 0.001 | 0.411 ± 0.212 | < MDL |
| ICV/CCV (n = 4) 回收率 % | 99.9 | 102.6 | 96.7 | 101.9 | 99.7 |

表 4. 利用 Agilent 4200 MP-AES 分析奶粉和新鲜牛奶消解样品得到的结果

| 样品 | Ca mg/kg (RSD) | K mg/kg (RSD) | Mg mg/kg (RSD) | Na mg/kg (RSD) | P mg/kg (RSD) |
|--------|-------------------|------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| 速溶脱脂奶粉 | 11953 (4.5%) | 15296 (3.6%) | 1242 (4.4%) | 4141 (3.5%) | 9611 (1.0%) |
| 脱脂奶粉 | 11058 (3.8%) | 16057 (6.6%) | 1176 (1.9%) | 4167 (5.4%) | 9223 (1.1%) |
| 有机酪乳粉 | 9659 (1.5%) | 27253 (1.37%) | 1116 (3.8%) | 4069 (3.7%) | 8489 (2.3%) |
| 甜性酪乳粉 | 8287 (6.6%) | 14421 (8.8%) | 1053 (5.9%) | 4784 (7.5%) | 7920 (5.9%) |
| 全脂奶粉 | 8592 (3.1%) | 15157 (3.1%) | 1218 (1.0%) | 3010 (3.3%) | 7750 (0.9%) |
| 新鲜全脂牛奶 | 1150 (2.9%) | 1687 (1.9%) | 109 (0.9%) | 407 (1.9%) | 898 (0.8%) |
| 新鲜脱脂牛奶 | 1182 (1.6%) | 1726 (0.6%) | 112 (1.3%) | 412 (0.4%) | 904 (0.6%) |

样品分析

为采用实际样品评估方法的性能，另外分析了奶粉和新鲜牛奶消解样品（结果列于表 4 中）。这些结果证明该方法能够分析多种不同的实际样品并获得良好的精密度，轻松涵盖较大的主要元素浓度范围（例如，Ca 的浓度范围可达 1150-11953 mg/kg）。

结论

在 4200 MP-AES 上开发出一种测定消解牛奶样品中主要元素的准确而稳定的方法。结果发现获得的检测限远低于牛奶分析所需的限值，并且 CRM 和 ICV/CCV 均获得了优异的回收率，分别处于 110%-90% 和 105%-95% 之间。

如果您在寻找取代 FAAS 并希望扩展实验室分析能力，那么 4200 MP-AES 就是您的理想仪器选择。MP-AES 的公认优势包括运行成本更低、效率更高（通过多个易于使用的功能和简化的样品前处理实现）、安全性更高且分析性能更强大（如检测限更出色、线性动态范围更宽）。

参考文献

- [1] Khan, N.; Jeong, I. S.; Hwang, I. M.; Kim, J. S.; Choi, S. H.; Nho, E. Y.; Choi, J. Y.; Park, K. S.; Kim, K. S; Analysis of minor and trace elements in milk and yogurts by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS), *Food Chemistry* 147 (2014) 220–224
- [2] US EPA Contract Laboratory Program, Statement of Works for Inorganics, Multi-Media, Multi-Concentration, Document Number ILMO 4.0

查找当地的安捷伦客户中心：
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

www.agilent.com

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，2015
2015 年 9 月 25 日，中国出版
出版号：5991-6159CHCN