

用电感耦合等离子体发射光谱法测定 牛、羊奶中的多种元素

程浦海* 鲁安太**

宋才焮* 郭明若***

摘 要

本文报导了一个测定奶中多种元素的新方法。样品经450℃灰化后,用6当量盐酸溶解残渣,然后用电感耦合等离子体光谱仪同时测定溶液中Ca、Mg、Fe、Sr、Ba、Zn、Mn、Cu、和Al的含量。文中讨论了观察高度和正向功率对谱线强度的影响,并确定了仪器工作的最佳折衷条件。结果表明,该方法适用于奶中无机元素的分析。

关键词 奶;无机元素;发射光谱分析

※

※

※

※

前 言

电感耦合等离子体发射光谱分析是近年来新出现的一种多元素联合测定技术。它可以测定周期表上60~70种元素,并具有检测能力好(在溶液中一般元素的检测限为 10^{-8} ~ 10^{-10} 克/毫升)、精确度高、基体成份干扰小等优点^[1,2],目前已广泛应用于各个领域的分析检验中^[3-6]。

对于牛、羊奶中常量和微量元素的分析,以往需用多种分析方法才能完成(如用容量法测定钙、镁,原子吸收法测定锌、锰、铜、铁),并且操作麻烦,分析时间长,至今尚未见有一个比较理想的分析方法。本文应用电感耦合等离子体发射光谱法同时测定牛、羊奶中九种元素的含量,样品只需经过一次处理,即可在同一溶液中完成全部测定。该方法的优点是分析周期短,工作效率高,测定元素多,灵敏度高,并且还可用来测定血、尿及其它生物制品中的常量和微量元素,为研究这些元素的生理和生化过程提供了一个先进的测试技术。

实 验 部 分

一、试剂和标准溶液系列

1. 硝酸 G.R

*中国科学院西北水土保持研究所

西北农业大学 *东北农学院

本刊编辑室收到此稿时间:1985年3月5日。

2. 盐酸 G.R

3. 标准溶液系列

用光谱纯或优级纯元素的氧化物或金属制备浓度为 1 mg/ml 各单一元素的贮备液。然后按被分析元素的含量范围配制或用于制作工作曲线的标准溶液。标准溶液中各元素的含量见表 1。标准溶液的酸度用盐酸控制在 0.5N，标 1 为 0.5N 的盐酸空白。

表 1 混合标液的含量 ($\mu\text{g/ml}$)

元素	Zn	Cu	Fe	Mn	Al	Sr	Ba	Ca	Mg
标准									
标 1	/	/	/	/	/	/	/	/	/
标 2	0.1	0.04	0.1	0.02	0.2	0.04	0.04	5	5
标 3	0.5	0.2	0.5	0.1	1	0.2	0.2	10	10
标 4	1	0.4	1	0.2	2	0.4	0.4	25	25
标 5	2.5	1	2.5	0.5	5	1	1	50	50
标 6	5	2	5	1	10	2	2	100	100

二、仪器及工作条件

1. 仪器：日本岛津制作所产 ICPQ-1000 型等离子体光谱计，并与 M-20 计算机联机使用，计算机用以存贮绘制好的工作曲线和计算结果，并直接由打印机打出百分含量和 PPM 含量。

2. 工作条件

高频发生器：输出功率 1.2KW，频率 27.120MHz，反射功率 $< 5\text{ W}$ 。

工作线圈：直径 5mm，紫铜管两匝，感应圈内径为 30mm，循环水冷却。

多色仪：帕邢——龙格装置

光栅刻线 1920 条/毫米，入口狭缝 $30\mu\text{m}$ ，出口狭缝 $50\mu\text{m}$ ，线色散倒数 $5.2\text{ \AA}/\text{毫米}$ ，闪耀波长 2700 \AA ，波长范围 1850—4600 \AA 。

雾化器：气动雾化器，无去溶剂系统。

氩气流量：冷却气 10.5 升/分，等离子体气 1.2 升/分，载气 1.0 升/分。

测定方式：定时积分 20 秒。

光源观察高度：负载线圈上方 15mm 处。

分析用谱线波长和检测限见表 2。

三、样品的前处理：

称取 5.00 克羊或牛奶于瓷坩锅中，放在沙浴上（约 80°C ）慢慢蒸发至干，然后放在马弗炉内于 450°C 左右灰化 2—3 小时。取出冷却后，若有未灰化的黑色碳粒就加几滴

表2

分析用谱线波长及检测限

元素	元素谱线波长 (Å)	检测限 (µg/ml)	分析范围 (µg/ml)
Zn (I)	2002	0.003	0.05—10
Cu (I)	3247	0.008	0.01—10
Fe (I)	2599.4	0.003	0.01—10
Mn (I)	2795.1	0.001	0.005—5
Al (I)	3961.5	0.02	0.2—50
Sr (I)	4677.7	<0.001	0.005—5
Ba (I)	4554.0	0.001	0.005—5
Ca (I)	3933.7	0.001	0.05—200
Mg (I)	2795.5	<0.001	0.01—150

硝酸。最后用 2 毫升 6 N 盐酸溶解残渣，并用去离子水定容至 25 毫升，供测定用。表 3 是用本法测定牛、羊奶样品中各元素含量的应用举例。

表3

样品分析结果* (µg/g)

含量 元素	样品					
	羊奶 1	羊奶 2	羊奶 3	牛奶 1	牛奶 2	牛奶 3
Zn	4.34	3.71	3.72	4.24	4.11	3.35
Cu	0.432	0.577	1.23	0.302	1.31	1.05
Fe	1.38	1.48	2.04	2.27	2.35	2.38
Mn	0.0574	0.0731	0.0871	0.0408	0.0553	0.0609
Al	11.0	14.3	12.8	11.4	13.3	14.3
Sr	0.720	1.08	0.988	0.503	0.490	0.520
Ba	0.101	0.148	0.193	0.117	0.112	0.195
Ca	688.7	641.1	607.0	657.4	290.1	575.7
Mg	140.0	139.1	135.5	126.5	120.1	121.1

*三次测定结果的平均值

四、光源观察高度对谱线强度的影响

在等离子体光源中，垂直温度的分布是不均匀的，随观察高度的不同，元素的净谱线强度也不同。我们在负载线圈上方11~21毫米之间，以六个不同的高度分别进行测定。净谱线强度、背景强度与观察高度的关系见图1、2。

结果表明，Mg、Sr、Ba、Al、Cu在较高的观察高度有较强的净谱线强度。Fe、Mn、Zn的净谱线强度分别在15或17毫米处最大。背景强度随观察高度的降低而增强，Cu、Al背景强度对观察高度的变化较敏感。考虑到我们进行的是多元素同时测定，所以选择折衷观察高度为15毫米。

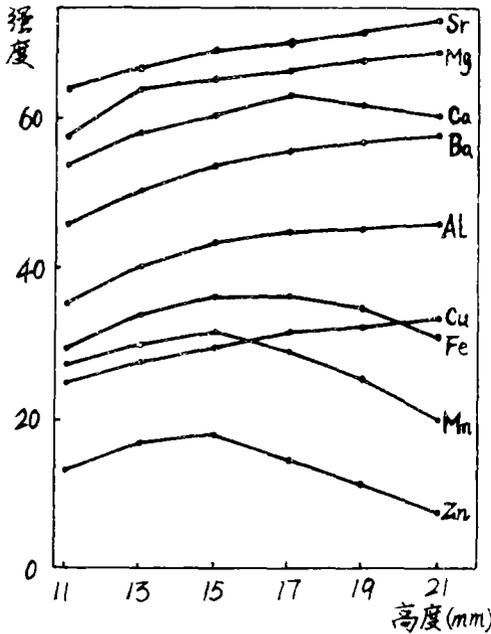


图1 净谱线强度与光源观察高度的关系

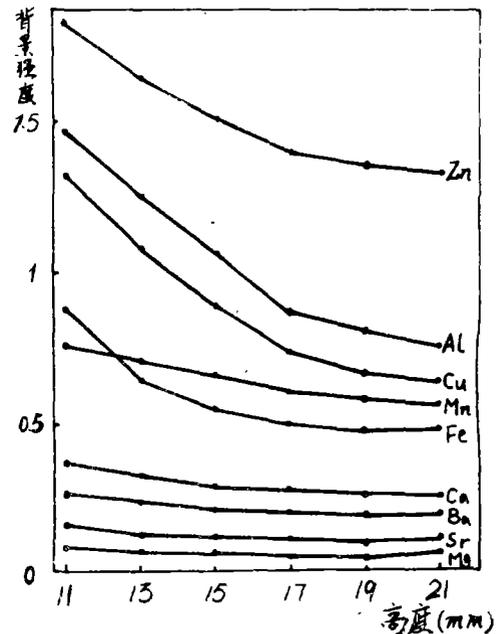


图2 背景强度与光源观察高度的关系

五、正向功率对谱线强度的影响

我们给等离子体光源分别加了6个不同的正向功率，同时测定了各元素的谱线强度。结果如表4所示。

结果表明，随着功率的增大，谱线强度明显增高。这是由于等离子体光源的温度随着功率的增加而上升，因此有利于原子的激发和发光。但是功率增大，背景变深，噪音增大，而且也影响了振荡管和等离子炬管的寿命。

结果和讨论

一、工作曲线再标准化

将先绘制好的工作曲线的斜率和截距及上、下限浓度的基准强度值存贮在计算机内，

表4 正向功率对谱线强度的影响 (任意单位)

元素	正向功率	正向功率 (KW)					
		0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8
Mn		15.87	21.01	27.54	36.15	41.04	45.14
Fe		17.66	23.75	31.18	41.26	47.42	52.19
Cu		18.09	22.03	24.36	27.44	30.07	32.75
Zn		3.659	8.805	18.62	38.84	55.13	71.36
Mg		18.81	30.08	42.65	58.01	67.13	74.28
Ca		17.07	25.68	31.35	36.12	38.31	38.35
Al		17.19	22.95	26.43	29.79	32.78	35.11
Sr		13.39	18.49	21.49	22.99	23.63	22.66

然后每次进行样品分析前用标准溶液对工作曲线进行“再标准化”校正,其校正系数用于计算未知样品。校正过程由计算机自动进行。

二、方法的回收率

表5 回收实验结果

元素	标准加入量 (μg)	测得量* (μg)	回收率 (%)
Cu	10	10.31	103
Zn	25	27.1	108
Fe	25	26.3	105
Mn	5	5.12	102
Al	50	47.5	95
Sr	10	9.8	98
Ba	10	10.3	107
Ca	500	485	97
Mg	500	505	101

*七次测定结果的平均值。

称取奶样5.00克于瓷坩锅中,加入标6溶液5毫升,按前述样品制备方法进行处理,最后定容至50毫升,并用仪器进行测定。结果见表5。

由表5可见,除Zn的回收率偏高、Al偏低外,其它元素回收率都较好。

三、仪器测定的重现性

为了研究仪器测定的重现性,取一份已制备好的样品溶液,按本法的工作条件,每隔10分钟测定一次谱线强度,共测定10次。表6是10次测定的谱线强度平均值(\bar{X})、标准偏差(σ)和变异系数(CV)。从这些数据可以看出仪器测定有较好的重现性。

表6 仪器测定的稳定性

	Cu	Zn	Fe	Mn	Al	Sr	Ba	Ca	Mg
\bar{X}	27.99	20.65	19.79	15.96	14.27	36.14	34.57	42.37	51.23
σ	0.338	0.252	0.247	0.195	0.165	0.448	0.446	0.415	0.548
CV (%)	1.21	1.22	1.24	1.22	1.15	1.24	1.29	0.98	1.07

四、小结

从资料^[6]得知,各家测定牛、羊奶中无机元素含量所采用的方法不一,且多数测定的元素不多,可能是方法麻烦的原因。关于羊奶中多种无机元素含量的报导至今仍很少。采用本法可一次测定奶中九种常量和微量元素(表3),其回收率(表5)和重现性(表6)都是令人满意的。本法还可以用来测定牛、羊毛和血中的无机元素。

参 考 文 献

- [1] Allemond, C.D., et al.: Appl.Spectrose., 1977, 31 (5) 434.
- [2] Savage, R.N., and Hiefie, G.M.: Anal.Chem., 1979, 51 (3) 408.
- [3] Dahlquist, R.L., et, al.: Appl.Spectrosc., 1978, 32 (1) 1.
- [4] Barnes, R.M., and Genna, J.S.: Anal.Chem., 1979, 5 (11) 1065.
- [5] Maessen, F.J.M.J., and Balke, J.: Spectrochimica Acta 1982, 37B, 37.
- [6] Bucarsh, S., and Zhanners, R.: Dairy Sci. Abs., 1968, (2) 67.

Determination of Multi-elements in Milk from Cows and Goats by means of Inductively Coupled Plasma—atomic Emission Spectroscopy

Cheng Puhai

(Northwestern Institute of Soil and Water Conservation,

Academia Sinica)

Lu Antai

(Northwestern Agricultural University)

Abstract

This paper reported a new method used in the determination of multi-elements in milk. After the samples were ashed at 540°C, residues were solved with a equivalents of hydrochloric acid. And then, the contents of Ca/Mg/Fe/Sr/Ba/Zn/Mn/Cu/Al in the solution were determined by means of the inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES). Also, this paper discussed the effects of observed height and positive power upon the strength of spectrum lines, and determined the best trade-off working conditions of the instrument. Results indicated that this method was adaptable to the analysis of inorganic elements in milk.

Key words milk/inorganic elements/emission spectrographic analysis