

超声水提法-ICP-MS 检测配方乳粉中碘的含量

李宗芮^{1*}, 张文皓¹, 张 帅¹, 王境堂¹, 许 丽¹, 樊 祥², 傅余强¹, 梁凤丽¹

(1. 山东出入境检验检疫局, 青岛 266002; 2. 上海出入境检验检疫局, 上海 200135)

摘 要: **目的** 建立超声水提法-电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)测定配方乳粉中碘元素的含量。**方法** 采用水直接溶解配方乳粉中碘元素并用沉淀剂沉淀蛋白, 离心后取上清液用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)检测。**结果** 本方法测定配方乳粉中碘元素含量, 线性相关系数良好($R>0.999$), 检出限为 0.43 ng/mL, 精密度低于 3%, 碘元素加标回收率在 74.5%~120.5%之间。**结论** 此方法能够准确、快速、简便地检测配方乳粉中碘元素的含量。方法重复性较好、没有复杂的前处理步骤、检测速度快、适用于大批量配方乳粉中碘元素含量的测定。

关键词: 配方乳粉; 碘元素; 电感耦合等离子体质谱法

Determination of iodine in powdered formulas by inductively coupled plasma-mass spectrometry-the extraction with water by ultrasonic

LI Zong-Rui^{1*}, ZHANG Wen-Hao¹, ZHANG Shuai¹, WANG Jing-Tang¹, XU Li¹,
FAN Xiang², FU Yu-Qiang¹, LIANG Feng-Li¹

(1. Shandong Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Qingdao 266002, China;

2. Shanghai Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Shanghai 200135, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for determination of iodine in powdered formulas by inductively coupled plasma-mass spectrometry-the extraction with water by ultrasonic. **Methods** First, iodine in powdered formulas was dissolved by water, and protein was subsided with precipitant. Then, supernatant was extracted with centrifuge machine, and determined by inductively coupled plasma-mass spectrometry. **Results** The linear correlation coefficients of the method for determination of iodine were more than 0.999. The detection limits was 0.43 ng/mL, and the relative standard deviations were not more than 3%. The recoveries for the spiked samples ranged from 74.5% to 120.5%. **Conclusion** The result showed that this method was accurate, rapid and simple. It has many advantages, such as without complex pretreatment steps, with fast testing velocity and it can be applied to the iodine determination of large quantities of powdered formulas.

KEY WORDS: powdered formulas; iodine; inductively coupled plasma-mass spectrometry

1 引 言

碘是人体的必需微量元素, 在人体的生长发育过程中起着重要作用: 调节蛋白质合成和分解、促进

糖和脂肪代谢、调节水盐代谢、促进维生素的吸收利用、增强酶的活力、促进生长发育。中国营养学会推荐 6 个月以内婴儿每天需碘 40 mg, 6 个月至 1 岁 50 mg, 7 岁以前 70 mg, 以后 120 mg, 因此配方乳品中

*通讯作者: 李宗芮, 本科, 工程师, 主要研究方向为食品中化学元素的检测。E-mail: lizongrui61@163.com

*Corresponding author: LI Zong-Rui, Engineer, Technical Center of Shandong Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, No.70, Qutangxia Road, Shinan District, Qingdao 266002, China. E-mail: lizongrui61@163.com

的碘含量必须严格控制^[1]。现配方乳品中的碘主要是以碘化钾和碘酸钾的形式添加, 它们均可以溶于水, 因此本方法采用水直接溶解乳粉中的碘并通过沉淀剂沉淀离心, 取上清液用电感耦合等离子体质谱仪(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)进行测定。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

电感耦合等离子体质谱仪 7500ce(美国 Agilent 公司); Milli-Q 纯水器(美国 Millipore 公司); 移液器(1000 μ L, Brand); 电子天平(千分之一, 梅特勒-托利多); 离心机(上海安亭科学仪器)。

氨水(优级纯, 国药集团化学试剂有限公司); 碘化钾或碘酸钾(优级纯, 国药集团化学试剂有限公司); 亚铁氰化钾(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 乙酸锌(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); Te 内标溶液(1000 mg/L, 美国 Agilent 公司); 调谐溶液(1.0 ng/mL 含 Li、Y、Ce、Tl、Co, 美国 Agilent 公司)。

2.2 实验方法

2.2.1 试剂及标准溶液的配制

亚铁氰化钾溶液(109 g/L): 称取 109 g 亚铁氰化钾, 用二次水定容至 1000 mL 容量瓶中;

乙酸锌溶液(219 g/L): 称取 219 g 乙酸锌, 用二次水定容至 1000 mL 容量瓶中;

碘标准贮备液(1000.0 mg/L): 称取 131 mg 碘化钾或 168.5 mg 碘酸钾, 用二次水溶解并准确定容至 100 mL 容量瓶(棕色)冷藏保存, 有效期一周;

碘标准溶液: (10.0 mg/L): 准确移取 1 mL 碘标准贮备液于 100 mL 容量瓶, 用二次水定容至刻度, 现用现配;

碘标准工作液(100.0 μ g/L): 准确移取 1 mL 碘标准溶液(10.0 mg/L)于 100 mL 容量瓶中, 用二次水准确定容至刻度, 摇匀, 现用现配;

碲内标工作溶液(1 mg/L): 准确移取 100 μ L Te 内标溶液(1000 mg/L), 加入 2 mL 氨水, 用二次水定容至 100 mL, 现用现配。

2.2.2 样品前处理

准确称取 5.000 g 奶粉样品于 50 mL 容量瓶中, 加水定容至 50 mL, 摇匀至完全溶解, 超声提取 1 h; 准确移取 1 mL 溶解液于 10 mL 棕色容量瓶中, 加入

0.5 mL 亚铁氰化钾溶液和 0.5 mL 乙酸锌溶液以沉淀蛋白质, 加入 0.2 mL 氨水, 用二次水定容至刻度, 摇匀, 转移至离心管中于离心机 6000 r/min, 离心 5 min, 取上清液待测。

碘标准测定液的配置: 分别移取碘工作液(100.0 μ g/L) 0.0、0.2、0.5、1.0、2.0 mL, 于 10 mL 棕色容量瓶中, 加入 0.5 mL 亚铁氰化钾溶液和 0.5 mL 乙酸锌溶液, 加入 0.2 mL 氨水, 用二次水定容至刻度, 摇匀, 转移至 10 mL 离心管中于离心机 6000 r/min, 离心 5 min, 取上清液待测, 相当于 2.0、5.0、10.0、20.0、50.0 μ g/L。

2.2.3 仪器工作条件

用调谐液将仪器调制最佳状态, 低中高质量数灵敏度达到要求, 同时氧化物、双电荷干扰分别低于 1.5%和 3.0%, 设备参数和操作状态列于表 1。

表 1 仪器调谐参数
Table 1 Instrument tuning parameters

工作参数	设定结果	工作参数	设定结果
射频功率 (W)	1500	雾化室温度 ($^{\circ}$ C)	2
采样深度 (mm)	7.0	测定模式	He 模式
载气流速 (L/min)	0.96	反应气流速 (mL/min)	4.5
辅助气流 (L/min)	0.23	分析模式	全定量
积分时间 (s)	0.3	样品提速 (mL/min)	1.0
扫描方式	峰跳扫	扫描次数	3
氧化物 $^{156}\text{CeO}^{+}/^{140}\text{Ce}^{+}$	0.30%	双电荷 $^{70}\text{Ce}^{2+}/^{140}\text{Ce}^{+}$	0.73%

2.2.4 样品测定

仪器开机至稳定, 用调谐液调谐仪器至最佳状态, 仪器达到最佳状态后编辑方法, 用 2%的氨水溶液冲洗管路, 减少碘元素在仪器中的残留背景。选择 Te 作为内标, 在线引入, 观测内标基线的灵敏度与稳定性, 待稳定后进行 P/A 调谐, 依次绘制标准曲线, 测定空白溶液、样品。

3 结果与讨论

3.1 消除干扰实验

配方乳粉基质非常复杂, 有机物和无机物含量

非常高, 容易在检测中形成积炭影响仪器的检测结果, 因此在前处理时选择亚铁氰化钾和乙酸锌^[2-5]; 沉淀剂对液样进行沉淀, 最大化减少复杂基质对检测结果的影响。

电感耦合等离子体质谱的干扰主要有质谱干扰和非质谱干扰^[6-9], 因此通过对仪器进行状态调谐优化, 并采用碰撞反应池(ORS 填充气体为 He)消除质谱型干扰, 同时在线加入内标元素消除基体干扰和信号漂移的影响, 从而克服非质谱型干扰。

内标元素的选用原则是根据待测元素质量数和反应特点, 选择干扰小、质量数相近内标元素。有铟、碲、铋等元素可作内标, 实验表明用铟做内标结果偏低, 用铋做内标结果不稳定^[10-12], 这可能是由于铟、铋元素在酸溶液中稳定而在碱性环境中不稳定造成的, 而用碲元素做内标结果稳定重现性好, 因此选择碲做内标。

3.2 方法检出限

取一份脱脂奶粉, 其样品含碘元素接近于阴性, 按本方法进行 11 次平行测定, 计算碘元素的标准偏差, 以 3 倍标准偏差所对应浓度即为检出限, 经计算标准偏差为 0.14, 方法检出限为 0.43 ng/mL, 线性范围 0 ng/mL~100 ng/mL, 线性相关系数大于 0.999。

3.3 方法回收率和精密度

按照上述样品的前处理和仪器工作条件, 选取碘含量低的配方乳粉进行 3 个不同浓度水平(低浓度 5 ng/mL、中浓度 10 ng/mL、高浓度 20 ng/mL)、6 个平行样品添加回收实验, 求得分别在 3 个不同浓度下碘元素的平均浓度及其相对应的标准偏差(RSD), 并计算方法回收率。其 RSD 均不高于 3%, 回收率均在 74.5%~120.5%之间, 说明超声直接水提-ICP-MS 法测定实际配方乳粉中碘元素含量的准确度高, 结果令人满意。结果见表 2。

3.4 方法准确度的测定

选用 FAPAS 标准物质 T1869QC Milk Powder, 对方法的准确性进行评价, 按照上述样品的前处理和仪器工作条件进行检测, 检测结果和标准物质的标准值进行统计学分析, 经统计学检验两组数据无显著性差异, 进一步验证本实验方法的准确性, 能够满足配方乳粉中碘元素的含量, 结果见表 3。

3.5 实际样品的测定

进一步验证本实验方法的应用性, 选取市售进出口配方奶粉用本方法检测与其标签值比对, 多数品牌的碘含量基本与标示值相符, 说明本方法适用于市售配方乳粉中碘含量的检测。见表 4。

表 2 方法回收率和精密度($n=6$)
Table 2 The recovery and precision of the method ($n=6$)

序号	本底值/(ng/mL)	添加 5 ng/mL 检测值/(ng/mL)	回收率%	添加 10 ng/mL 检测值/(ng/mL)	回收率%	添加 20 ng/mL 检测值/(ng/mL)	回收率%
1	7.1	12.6	110	16.2	91	25.6	92.5
2	6.9	12.2	106	16.5	96	27	100.5
3	7.1	11.9	96	15.2	81	22	74.5
4	7	11.6	92	17.2	102	28	105
5	6.8	12.1	106	17.2	104	29	111
6	6.9	11.6	94	15.2	83	31	120.5
平均值	6.97	12.00	100.67	16.25	92.83	27.10	100.67
RSD	0.12	0.38		0.90		3.00	

表 3 标准质控样结果比较
Table 3 Testing results of comparing with quality control sample

元素	标准值/(mg/kg)	检测值/(mg/kg)
I^{127}	1.27	1.34±0.08

表 4 配方乳粉中碘元素测得结果
Table 4 The testing results of iodine in formula

品牌	测得值/($\mu\text{g}/100\text{ g}$)	标签值/($\mu\text{g}/100\text{ g}$)
雀巢	68	70
N+较大婴儿配方奶粉	71	70
每日金典	7.1	7.7
禄美多	70	72

4 小 结

实验选择快捷的超声水提前处理方法, 优化了仪器检测的条件, 消除干扰, 并进行方法检出限、精密度和方法准确性等实验。碘元素在碱性环境下稳定, 本实验选用氨水使溶液呈碱性, 是因为氨水较其他碱性试剂如四甲基氢氧化铵等^[13-15]更便宜易得, 节约成本。Te 作为在线内标, 方法检出限为 0.43 ng/mL, RSD<3%, 回收率在 74.5%~120.5%之间, 实验结果表明本方法简捷、检测速度快, 灵敏度和准确度较高, 适用于配方乳粉中碘含量的测定。

参考文献

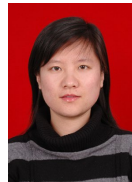
- [1] <http://baike.39.net/8000/8100/8102/4/>.
- [2] GB 5413.23-2010 婴幼儿食品和乳品中碘的测定[S]. GB 5413.23-2010 Determination of iodine in foods for infants and young children milk and milk products [S].
- [3] 杨忠乔, 吴龙, 王小芳. 稀氨水稀释-电感耦合等离子体质谱法直接测定尿中碘[J]. 中国卫生检验杂志, 2011, 21(6): 1375-1377.
Yang ZQ, Wu L, Wang XF. Determination of iodine in urine by inductively coupled plasma mass spectrometry with dilute ammonia solution [J]. Chin J Health Lab Technol, 2011, 21(6): 1375-1377.
- [4] 刘丽萍, 吕超, 谭玲, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定乳制品中碘含量的方法研究[J]. 质谱学报, 2010, 31(3): 138-142.
Liu LP, Lv C, Tan L, *et al.* Determination of iodine in dairy products by ICP-MS [J]. J Chin Mass Spect Soc, 2010, 31(3): 138-142.
- [5] 于桂兰, 郑晓婕, 王骏, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定固体尿中碘[J]. 预防医学情报杂志, 2011, 27(1): 75-77.
Yu GL, Zheng XJ, Wang J, *et al.* Determination of iodine in urine by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. J Prev Med Inf, 2011, 27(1): 75-77.
- [6] 彭寨玉, 莫曦明, 杨挺立, 等. 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定尿中碘[J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 17(11): 1946-1947.
Peng ZY, Mo XM, Yang TL, *et al.* Direct determination of iodine in urine by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chin J Health Lab Technol, 2007, 17(11): 1946-1947.
- [7] 莫曦明, 梁旭霞, 陈砚朦, 等. 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定饮用水中碘元素[J]. 中国卫生检验杂志, 2006, 16(10): 1179-1180.
Mo XM, Liang XX, Chen YM, *et al.* Determination of iodine in drinking water by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Chin J Health Lab Technol, 2006, 16(10): 1179-1180.
- [8] 王瑞敏. 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定紫菜中微量碘[J]. 检测与分析, 2010, 13(12): 20-22.
Wang RM. Determination of trace iodine in laver by ICP-MS [J]. Detect Anal, 2010, 13(12): 20-22.
- [9] 张明仁, 杨威. 电感耦合等离子体质谱法测定茶叶中微量碘[J]. 当代化工, 2010, 39(2): 222-226.
Zhang MR, Yang W. Determination of trace iodine in Teas by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Contemp Cham Ind, 2010, 39(2): 222-226.
- [10] 张伟娜, 陈杭亭, 谢学锦, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定食盐及其代谢产物中碘的含量[J]. 吉林师范大学学报, 2010, 8(3): 6-8.
Zhang WN, Chen HT, Xie XJ, *et al.* Determination of total iodine in edible salt and the products of metabolism by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. J Jilin Norm Univ, 2010, 8(3): 6-8.
- [11] 吕超, 刘丽萍, 谭玲. 电感耦合等离子体质谱法测定饮料、啤酒及果汁中的碘[J]. 中国食品卫生杂志, 2010, 22(4): 347-350.
Lv C, Liu LP, Tan L. Determination of iodine in beverage, beer and fruit juice by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chin J Hyg, 2010, 22(4): 347-350.
- [12] 沈璐佳, 董亚红. 电感耦合等离子体质谱法同时测定矿泉水中痕量溴和碘[J]. 中国无机分析化学, 2012, 2(4): 31-34.
Shen LJ, Dong YH. Simultaneous determination of bromide and iodine in mineral water samples by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chin J Inorg Anal Chem, 2012, 2(4): 31-34.
- [13] 李鑫, 张越, 章舒祺, 等. 电感耦合等离子体质谱直接进样测定奶粉中碘质量浓度[J]. 中国乳品工业, 2013, 41(3): 52-54.
Li X, Zhang Y, Zhang SQ. Determination of I content in milk

- powder by ICP-MS direct injection method [J]. Dairy Ind, 2013, 41(3): 52-54.
- [14] 林立, 陈光, 陈玉红. 离子色谱-电感耦合等离子体质谱法测定植物性样品中的碘及其形态[J]. 色谱, 2011, 29(7): 662-666.
Lin L, Chen G, Chen YH. Determination of iodine and its species in plant samples using ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2011, 29(7): 662-666.
- [15] 周谔非. 离子色谱—电感耦合等离子体质谱联用测定婴幼儿配方乳粉和米粉中的碘[J]. 粮油食品科技, 2011, 19(1): 43-46.
Zhou AF. Determination of iodine in infant formula milk powder

and rice flour [J]. Sci Technol Cereal Oil Food, 2011, 19(1): 43-46.

(责任编辑: 杨翠娜)

作者简介



李宗芮, 本科, 工程师, 主要研究方向为食品中化学元素的检测。
E-mail: lizongrui61@163.com