

混合标准溶液在乳粉检测中的应用

林立*, 王琳琳

(国家食品质量监督检验中心, 北京 100094)

摘要: **目的** 去除乳粉检测时共存元素的基体效应和干扰问题, 提高测试效率。**方法** 将钾、钠、钙、镁、铁、锌、铜、锰、磷的单元标准溶液配制成多元素混合标准溶液, 用于乳粉中常量元素的检测。分析混合标准溶液对于乳粉中常量元素检测时的优势, 阐述应用混合标准溶液进行测定时的关键点。采用电感耦合等离子体发射光谱法(inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, ICP-OES)进行标准溶液稳定性研究。**结果** 采用混合标准溶液测定, 能解决基体效应的问题。不同日期该混合标准溶液系列的校准曲线回归方程相关系数均大于 0.999; 并对质控样品进行分析, 使用保存 12 个月的混合标准溶液进行测定结果仍在标准值的范围内。**结论** 混合标准溶液在乳粉检测时能提高乳粉中常量元素检测的准确性和测试效率。能在常温下稳定保存 12 个月。

关键词: 混合标准溶液; 乳粉中常量元素; 检测; 基体效应

Application of mixed standard solution in milk powder detection

LIN Li*, WANG Lin-Lin

(China National Food and Safety Supervision and Inspection Center, Beijing 100094, China)

ABSTRACT: Objective To remove the matrix effect and interference of coexisting elements in milk powder detection, and improve the test efficiency. **Methods** The single element standard solution of potassium, sodium, calcium, magnesium, iron, zinc, copper, manganese and phosphorus was prepared into mixed standard solution for the determination of major elements in milk powder. The advantages of mixed standard solution for the detection of major elements in milk powder were analyzed. This paper expounds the key points in the application of mixed standard solution for determination. The stability of standard solution was studied by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-OES). **Results** The matrix effect could be solved by using the mixed standard solution. The correlation coefficients of the calibration curve regression equation of the mixed standard solution series on different dates were all greater than 0.999. The quality control samples were analyzed, and the determination results were still within the standard value range using the mixed standard solution stored for 12 months. **Conclusion** The mixed standard solution can improve the accuracy and efficiency of the determination of major elements in milk powder. It can be stored at room temperature for 12 months.

KEY WORDS: mixed standard solution; major elements in milk powder; detection; matrix effect

*通讯作者: 林立, 博士, 教授级高级工程师, 主要研究方向为分析化学。E-mail: linli77422@aliyun.com

*Corresponding author: LIN Li, Ph.D, Professor, China National Food and Safety Supervision and Inspection Center, No. 17 Fengde East Road, Yongfeng Industrial Base, Haidian District, Beijing 100094, China. E-mail: linli77422@aliyun.com

1 引言

近年来, 商品化的混合标准溶液广泛的应用于农残、兽残的检测中^[1-3], 而元素类商品化的混合标准溶液较少。日常定量分析工作中常使用外标法对目标化合物进行定量。如果配制的标准溶液产生了一系列量值的变化, 则其绘制的校准曲线也会发生明显的变化, 影响测试结果。因此, 标准溶液在化学定量中起着举足轻重的作用。单元素标准溶液和混合标准溶液在元素定量时分别对检测结果有着不同的影响。单元素标准溶液均有国家标准物质的编号和证书, 其稳定性和准确性已有明确的标注。实验室配制的混合标准溶液的准确性、稳定性以及对检测结果的影响也需要相应的数据来证明^[3-13]。

对于元素检测而言, 干扰是指由于共存物质引起分析结果偏离正确结果的效应。基体效应是指基体各成分的集合对分析元素测定结果的综合影响。在进行元素总量分析时, 首先经过前处理破坏了所有的有机物, 因此元素检测中的干扰和基体效应与共存元素有着极大的关系^[14]。乳粉中元素的检测项目主要包括营养成分: 钾、钠、钙、镁、铁、锌、铜、锰、磷等元素的测定, 重金属元素: 铅、总砷、无机砷、汞、镉等的测定。按照食品安全国家标准, 这些是乳粉中必测的元素, 在乳粉中也是共存的元素。由于共存元素的第一电离能各不相同, 造成元素电离效率不同。标准溶液和试剂样液中共存元素的不同, 元素可能由于基体效应的影响而产生增敏或抑制效应, 导致采用外标法进行测定时检测结果发生偏差。因此, 混合标准溶液的配制显得尤为重要。通过本研究以期对混合标准溶液的应用提供参考。

2 材料与方法

2.1 实验材料

Prodigy 7 全谱直读电感耦合等离子体发射光谱仪(美国利曼科技有限公司); H-G 双铂网雾化器(美国利曼科技有限公司); 石英矩管、石英一体化、中心管: 2.5 mm 中心通道、Elix Advantage 超纯水机(德国 Merck 公司); Top100 微波消解仪(上海屹尧科技有限公司)。

钾、钠、钙、镁、铁、锌、铜、锰、磷标准物质(浓度均为 1000 $\mu\text{g/L}$, 中国计量科学研究院), 国家乳粉标准物质 GBW10017(中国计量科学研究院); 国际乳粉标准物质 1849a(上海默恩化学科技有限公司); 硝酸(优级纯, 德国 Merck 公司); 双氧水(优级纯, 北京化工厂); 超纯水(18.2 M Ω , 德国 Merck 公司), 用于配制实验溶液。

本研究中混合标准溶液和单元素标准溶液均采用容量法进行配制。

2.2 实验方法

2.2.1 样品前处理

乳粉样品和标准物质样品: 称取约 0.5 g 样品于微波消解管中, 加入 6 mL 硝酸, 2 mL 双氧水后执行消解程序, 直到样品消解完全后定容至 25 mL。分别采用单标和混合标准溶液外标法进行定量。

2.2.2 ICP 仪器条件

ICP-OES 仪器条件见表 1。

表 1 ICP-OES 工作参数
Table 1 ICP-OES operating parameters

仪器参数	数值	元素	分析谱线/nm
射频功率/W	1200	钾	766.491
冷却气流量/(L/min)	18.0	钠	589.592
雾化气流量/psi	30.0	钙	315.887
辅助气流量/(L/min)	0.30	镁	279.078
泵速/(r/min)	30	铁	259.940
雾化室	高盐旋流雾室	锌	206.200
一次读数时间/s	10	铜	324.754
仪器温度延时/s	15	锰	257.610
观测方式	垂直	磷	213.618

3 结果与分析

3.1 混合标准溶液和单标的结果比较

实验室对国家乳粉标准物质 GBW100017 和国际乳粉标准物质 1849a 以及一些不同基质乳粉样品进行了混合标准溶液和单标测定, 对比其对检测结果的影响, 见表 2。在进行对比的 3 个典型性样品中, 钾、钠、钙、铁、磷、铜、锌元素采用单标和混合标准溶液定量结果均无明显的差异, 均在标准值范围内。而镁、锰的混合标准溶液定量的结果更接近于标准值, 能满足标准物质定值的要求。从实验结果可以看出, 其中某乳粉锰单元素标准溶液的检测结果产生了约 20% 抑制效应。GBW100017 和 1849a 镁单元素标准溶液的检测结果产生了约 10% 的抑制效应。检测结果不在标准值范围内, 定量存在一定的影响。同样的问题在元素营养强化剂(背景复杂, 共存元素多)的检测中也时有出现, 且更加明显。采用混合内标或标准加入法就可以解决基体效应影响的问题。

表2 混合标准溶液和单标溶液的检测结果比较
 Table 2 Comparison of the influence of mixed standard solution and single standard solution on test results

元素名称	GBW100017 标准值 (mg/kg)	GBW100017 单标定值 (mg/kg)	GBW100017 混标定值 (mg/kg)	1849a 标准值 (mg/kg)	1849a 单标定值 (mg/kg)	1849a 混标定值 (mg/kg)	某奶粉参考值 (mg/kg)	某奶粉单标定值 (mg/kg)	某奶粉混标定值 (mg/kg)
钾	12500±500	12055	12229	9220±110	9141	9221	5200	5348	5168
钠	4700±300	4464	4480	4265±83	4130	4210	1961	1985	1951
钙	9400±300	9461	9551	5253±51	5155	5205	6720	6579	6713
镁	960±70	863	990	1648±36	1568	1651	649	639	650
铁	7.8±1.3	6.6	7.1	175.6±2.9	169.9	177.4	64.8	67.8	64.8
锰	0.51±0.17	0.35	0.42	49.59±0.97	44.7	49.52	1.38	1.14	1.35
磷	7600±300	7212	7803	3990±140	3982	3997	4655	4815	4622
铜	0.51±0.13	0.39	0.39	19.78±0.26	18.7	19.3	4.32	4.58	4.31
锌	34±2	34.0	34.1	151.0±5.6	141	148	60.5	58.2	59.9

分析其原因主要是大量钾钠钙等共存元素的存在使背景增加, 使目标分析元素的信号受到抑制。基体成分的变化影响分析元素的激发过程, 从而影响其信号输出。混合标准溶液的使用能进一步保证数据的准确性, 同时提高了工作效率。混合标准溶液外标法定量可以理解为一种简单的标准加入法, 混合标准溶液的各元素浓度比与实际样品中常量元素的比例基本一致。同时在溶液分析中由于溶液中酸及试剂浓度的含量不同, 也呈现出干扰效应。总的来说, ICP-OES 的基体效应相对较小^[14], 这是由于 ICP-OES 具有相当高的温度之故, 只要溶液的酸度和溶解固体量保持在一定的合适浓度下, 基体效应是可以克服的。克服基体效应最有效的办法是使标准溶液系列与试样溶液进行基体匹配。而混合标准溶液的配制在一定程度上解决了这个问题。

GB 5009.268-2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》^[15]替代了 GB/T 5413.21-2010《食品安全国家标准 婴幼儿食品和乳品中钙、铁、锌、钠、钾、铜和锰的测定》^[16]用于乳粉中常量元素的检测, 这个标准是一个普适性的标准, 其中混合标准溶液的浓度比例是适用于大多数食品, 与乳粉中元素比例有一定的差异。使用者在对其中某一种元素进行测定时通常使用的单元素标准溶液进行测定。在此需要强调的是, 对于乳粉中某一种或多种元素进行测定时, 均应配置与乳粉营养元素添加比例一致的混合标准溶液进行测定, 才能更好的实现基体匹配, 进一步保证检测结果的准确性。

3.2 混合标准溶液配制过程应注意的问题

在标准溶液配制时通常采用容量法。针对元素检测, 由于通常采用酸溶液为溶剂, 其挥发性不强, 很多实验室也会采用重量法进行配制。采用重量法配制标准曲线, 相应的检测样液也采用重量法定容, 能方便的控制其稀释倍数, 也是实验人员较常采用此法的原因之一。2 种方法之间各有利弊。容量法是国家食品安全标准中最常用的方法, 该方法不会因为溶液的比重而对检测结果造成影响。同时大部分的仪器进样均为容量法进样。因此容量法配制标准溶液是与仪器检测最为匹配的方法。比较而言容量法配制过程较为繁琐, 要求逐级稀释, 操作过程中要用到大量的容量瓶, 且配制的溶液的浓度受到使用的移液管和容量瓶体积的限制等等。而重量法只需天平准确计量, 实际浓度可以根据称重量计算得来, 通常可百倍千倍的稀释而不会对浓度造成较大的不确定度的影响。实际操作过程相对简便, 能进一步提高工作效率。

如果采用重量法进行配制, 基体匹配尤其重要。重量法配制的前提就是溶液之间的比重一致。由试剂产生的基体效应的影响主要表现为: 溶液中酸浓度的增加, 使溶液的密度、黏度、表面张力增大, 雾化效率降低, 分析元素的信号强度也随之降低。其中磷酸和硫酸的黏度最大, 因

此 ICP-OES 分析溶液制备一般都不用磷酸和硫酸做介质, 而使用盐酸、硝酸或高氯酸。因此在混合标准溶液配制的过程中用到的酸度尽量与实际测试样液中的酸度保持一致。酸度不一致除了基体效应的影响, 还会由于酸比重不同造成体积的误差从而造成结果的偏差。

在食品安全国家标准 GB 5009.268-2016 中, 微波消解前处理方法是称取 0.5 g 样品, 加入 6 mL 硝酸, 最后定容至 25 mL。此待测样液中为硝酸含量为 24% 的溶液。如果此时采用容量法进行定容至 25 mL, 理论重量则为 27.52 g, 实际称重量为 27.30 g。而用于外标法定量的标准溶液通常采用 5% 的硝酸溶液进行配制, 因此会由于基体不匹配造成约 8% 的偏差(见表 3), 这是在标准溶液配制的过程中一定要注意的。同时实验室配制混合标准溶液时, 首先要考察作为原料的单元标准溶液的基体。用于配制乳粉中常量元素的这 9 种单元标准溶液均采用 5% 硝酸进行配制。单元标准溶液的基体基质均无明显的冲突, 可以进行混合标准溶液的配制。

表 3 酸溶液质量与体积之间的关系
Table 3 Relationship between acid solution mass and volume

酸名称	浓硝酸	浓盐酸	浓硫酸	浓高氯酸
密度/(g/cm ³)	1.42	1.18	1.83	1.76
溶液名称/(10 mL)	5%硝酸	24%硝酸	5%硫酸	10%高氯酸
理论重量/g	10.21	11.01	10.42	10.76

3.3 标准曲线对比实验

在国家标准物质的证书上明确规定了单元标准溶液的储存时间, 但未标明配制的标准储备液或标准系列的储存时间。特别是混合标准溶液中各元素是否会有相互影响, 因此对混合标准系列溶液的储存时间进行考察, 最终确定其稳定性能进一步保证检测的准确性。混合系列标准溶液储存在室温下, 每隔一段时间使用混合标准溶液系列按质量浓度从低到高的顺序测定并建立校准曲线。根据校准曲线的变化来检验混合标准溶液的稳定性, 结果见表 4, 其中 a 值为校准曲线截距, b 值为校准曲线斜率。结果表明, 不同时间通过 ICP-OES 测定含钾、钠、钙、镁、铁、锌、铜、锰、磷混合校准曲线, 其相关系数 r 均大于 0.999, 斜率和截距都符合测试要求。这表明该系列溶液放置 12 个月后, 钾、钠、钙、镁、铁、锌、铜、锰、磷质量浓度未发生明显变化, 可以在常温、避光、密封条件下稳定储存。采用存放 12 个月的混合标准溶液配制标准系列进行质控样品的测试, 结果仍在质控范围内。

表 4 标准曲线的对比
Table 4 Comparison of standard curves

放置时间/月	元素	截距 a	斜率 b	相关系数 r	是否稳定
0	钾	0.0665	17707.6	0.99999	是
	钠	0.8185	95813.0	0.99998	是
	钙	0.1586	29907.9	0.99989	是
	镁	1.431	9954.2	0.99993	是
	铁	14.99	51213.8	0.99994	是
	锰	400.3	4462293.6	0.99993	是
	磷	0.5079	1498.4	0.99997	是
	铜	121.6	1253085.7	0.99986	是
	锌	15.11	18072.7	0.99989	是
	钾	0.0454	16442.8	0.9997	是
6	钠	0.8888	95174.6	0.99999	是
	钙	0.155	29471.6	0.99986	是
	镁	1.163	9387.0	0.99988	是
	铁	15.34	50991.8	0.99996	是
	锰	386.7	4611695.3	0.99991	是
	磷	0.4009	1465.2	0.99996	是
	铜	116.2	1353399.7	0.99985	是
	锌	13.93	17468.2	0.99983	是
	钾	0.0499	18439.9	0.99965	是
	钠	0.702	89102.7	0.99997	是
12	钙	0.1288	26193.1	0.99983	是
	镁	1.06	8978.3	0.99988	是
	铁	12.06	48988.4	0.99993	是
	锰	237.7	4528165.2	0.99989	是
	磷	0.3616	1382.9	0.99996	是
	铜	131.2	1295504.6	0.99999	是
	锌	12.57	16917.0	0.99984	是

4 结 论

本研究对混合标准溶液在乳粉检测中的实际应用进行了详细的分析。采用单元素标准溶液和混合标准溶液对乳粉中的常量元素进行测定,混合标准溶液与实际样品的基体较为匹配,能降低基体效应对检测结果的影响,检测结果与真实值更加的接近,同时混合标准溶液的使用提高了工作效率。采用标准曲线对比的方式对混合标准溶液的稳定性进行了简单的考察,表明在室温下混合标准溶液保存 12 个月后,国家标准物质的检测结果仍然在标准值范

围内,乳粉中元素检测的混合标准物质能稳定使用,在检测中具有实际的检测价值。

参考文献

- [1] 尹太坤, 杨方, 刘正才, 等. 鳗鲡肌肉中喹诺酮类及磺胺类药物残留基体标准物质的研制[J]. 中国测试, 2016, 42(4): 54-59.
Yin TK, Yang F, Liu ZC, *et al.* Preparation of matrix reference substances for quinolones and sulfonamides residues in the muscle of *Anguilla anguilla* [J]. Chin Measur Test Technol, 2016, 42(4): 54-59.
- [2] 陆继伟, 苗水, 毛秀红, 等. 气相色谱-质谱联用法分析 50 种农药混合标准品溶液的稳定性[J]. 中国卫生检验杂志, 2011, (8): 1854-1857.
Lu JW, Miao S, Mao XH, *et al.* Stability analysis of 50 pesticide mixed standard solutions by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chin J Health Lab Technol, 2011, (8): 1854-1857.
- [3] Wang JL, Yan Z. Evaluation of uncertainty in preparation of mixed standard solution of organophosphorus pesticides [J]. Agric Evid Technol, 2015, (3): 547-550.
- [4] 刘玺祥, 宋丽华, 岳明新, 等. 一种等离子体质谱仪用混合标准溶液及制备方法: 中国, CN201010274046.4[P]. 2011-01-05.
Liu XX, Song LH, Yue MX, *et al.* A mixed standard solution for plasma mass spectrometry and its preparation method: China, CN201010274046.4 [P]. 2011-01-05.
- [5] 梁旭峰. 混合标准溶液中标准物质稳定性研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014.
Liang XF. Study on the stability of reference materials in mixed standard solutions [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2014.
- [6] 谢少涛, 唐灿坚, 陈兆明. 用于原子荧光分光光度法同时测定水中砷、硒、汞的混合标准溶液的配制[J]. 分析仪器, 2005, (1): 39-42.
Xie ST, Tang CJ, Chen ZM. Preparation of mixed standard solution for simultaneous determination of arsenic, selenium and mercury in water by atomic fluorescence spectrometry [J]. Anal Instrum, 2005, (1): 39-42.
- [7] 李桂华, 张凤霞, 刘化峰, 等. ICP-AES 法检验含金基体多元素混合标准溶液的均匀性[J]. 贵金属, 2015, (3): 55-59.
Li GH, Zhang FX, Liu HF, *et al.* Determination of homogeneity of multi-element mixed standard solution containing gold matrix by ICP-AES [J]. Precious Metal, 2015, (3): 55-59.
- [8] 郭国龙, 李晓红, 王春叶. 核燃料分析用多元素混合标准溶液的研制[J]. 化学分析计量, 2019, 28(5): 6-9.
Guo GL, Li XH, Wang CY. Preparation of multi-element mixed standard solution for nuclear fuel analysis [J]. Chem Anal Metrol, 2019, 28(5): 6-9.
- [9] 徐晓春, 李琪, 夏羽兰, 等. 镉、铜、铅、锌混合标准溶液系列稳定性试验[J]. 环保科技, 2003, 9(2): 33-35.
Xu XC, Li Q, Xia YL, *et al.* Series stability test of cadmium, copper, lead and zinc mixed standard solution [J]. Environ Protect Technol, 2003, 9(2): 33-35.
- [10] 封跃鹏, 邱赫男, 房丽萍, 等. 25 种 VOCs 混合溶液标准样品稳定性及其不确定度研究[J]. 分析实验室, 2015, (10): 1169-1173.
Feng YP, Qiu HN, Fang LP, *et al.* Study on the stability and uncertainty of 25 kinds of VOCs mixed solution standard samples [J]. Anal Lab, 2015, (10): 1169-1173.
- [11] Xie ST, Tang CJ, Chen ZM. Preparation of mixed standard solution for simultaneous determination of arsenic, selenium and mercury by atomic fluorescence spectrophotometry [J]. Anal Instrum, 2005, 1: 1-2.

- [12] Liam CD, Zhang ZY, Cristiana C, *et al.* Matrix-matched iron-oxide laser ablation ICP-MS U-Pb geochronology using mixed solution standards [J]. *Minerals*, 2016, 6(85): 1-8.
- [13] Li GH, Zhang FX, Liu HF, *et al.* Homogeneity tests on the gold matrix multi-element mixed standard solution by ICP-AES [J]. *Precious Metals*, 2015, 3: 1-2.
- [14] Rkellner J, Mermet M, Otto HM. Widmer. 分析化学[M]. 北京: 北京大学出版社, 1998.
Rkellner J, Mermet M, Otto HM. Widmer. *Analytical chemistry*[M]. Beijing: Peking University Press, 1998.
- [15] GB 5009.268-2016 食品安全国家标准食品中多元素的测定[S].
GB 5009.268-2016 National food safety standard-Determination of multi elements in foods [S].
- [16] GB/T 5413.21-2010 食品安全国家标准婴幼儿食品和乳品中钙、铁、锌、钠、钾、铜和锰的测定[S].

GB/T 5413.21-2010 National food safety standard-Determination of calcium, iron, zinc, sodium, potassium, copper and manganese in infant food and dairy products [S].

(责任编辑: 于梦娇)

作者简介



林 立, 博士, 教授级高级工程师, 主要研究方向为分析化学。

E-mail: linli77422@aliyun.com