

水提法提取—电感耦合等离子体质谱法测定 婴幼儿配方奶粉中的碘

Determination on iodine content in infant formula by
ICP—MS with water extraction

袁 波¹ 徐红斌² 孙凯峰¹ 周陶忆¹

YUAN Bo¹ XU Hong-bin² SUN Kai-feng¹ ZHOU Tao-yi¹

(1. 上海市食品研究所, 上海 200235; 2. 上海市质量监督检测技术研究院, 上海 200233)

(1. Shanghai Food Research Institute, Shanghai 200235, China;

2. Shanghai Institute of Quality Supervision and Testing Technology, Shanghai 200233, China)

摘要:用水提取婴幼儿奶粉中的碘, 亚铁氰化钾和乙酸锌盐析法沉淀蛋白, 过滤后可以得到澄清处理液。用电感耦合等离子体质谱对提取样液进行测定, ^{130}Te 作为内标物进行定量分析。该方法简便快捷, 检出限为 0.10 mg/kg 加标回收率为 90.8%~109%, 相关系数 >0.999 , 精密性试验 $\text{RSD} < 2\%$ 。

关键词:婴幼儿奶粉; 碘; 水提法; 电感耦合等离子体质谱

Abstract: The iodine in infant formula is extracted with water, and proteins are precipitated using potassium ferrocyanide and zinc acetate. Then got sample clarified by filtration. By Sample solutions were measured with the inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP—MS), which the ^{130}Te as an internal standard for quantitative analysis. This method is simple and fast, with which the detection limit is 0.10 mg/kg, the recovery rate is 90.8%~109%, the correlation coefficients is over 0.999, and the precision (RSD) is less than 2%.

Keywords: infant milk powder; iodine; water extraction; inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP—MS)

碘是具有重要的生物效应的微量元素, 是人体必需的微量元素之一。碘与人体的生长发育、新陈代谢密切相关, 特别对大脑的发育有很重要的作用, 主要功能是促进甲状腺素的合成。中国是人群碘缺乏严重的国家之一, 食用富含碘的食物可以有效补充碘, 预防碘缺乏症的发生。婴幼儿配方奶粉是婴幼儿的主要食品, 也是婴幼儿碘摄入的主要来源, 主

要以碘化钾, 也有以碘酸钾水溶性盐的形式加入。

碘是一种多形态非金属元素, 以游离态的碘、碘化物、碘酸盐以及甲基碘等多种形态存在。碘的不同形态以及其易挥发、记忆效应强等性质, 使碘的分析复杂化, 样品处理不当会使测定结果的准确度和重现性受到影响。

碘的常用检测方法有: 气相色谱法^[1-3]、气相色谱—质谱法^[4]、气相色谱衍生—萃取法^[5]、分光光度法^[6-8]、离子色谱法^[9]、液相色谱法^[10,11]、容量法^[12], 虽然检测方法很多, 但多存在操作繁琐、灵敏度低、干扰因素多等问题, 有些方法无法满足国家标准的检测要求。电感耦合等离子体质谱法 (ICP—MS) 灵敏度高、检测限低、线性范围宽、抗干扰能力强, 但存在多原子离子干扰问题。碘天然丰度 100%、没有质谱干扰, ICP—MS 法最适合检测样品中总碘含量^[13-20]。碘分析的前处理方法有碱提取法、微波消解法、水提法。碱提法^[13,14]主要是通过 25% 四甲基氢氧化氨 (TMAH) 作为提取试剂进行提取。微波消解方法适用样品范围广, 但对消解装置和操作过程要求较高, 处理不当容易造成碘的损失, 有酸消解法和碱消解法。酸消解法^[15,16]是通过硝酸消解样品, 再由氨水转化为碱性条件后进行检测。碱消解法^[17-19]是通过氢氧化钾溶液消解样品后检测。容量法是经典化学法, 主要是用标准溶液 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定, 该法系统误差较高, 且不适合于碘的微量检测。

奶粉的品种很多, 与其他奶粉相比, 目前婴幼儿配方奶粉都为在基粉 (乳清粉) 中添加不同含量的营养物质制成。乳清粉的生产中去除了部分酪蛋白、大部分饱和脂肪酸以及部分矿物质。婴幼儿配方奶粉中碘为人工添加且都以盐的形式存在的, 可用水溶解奶粉样品来提取碘, 避免了碘在样品处理过程中造成损失。本试验建立了通过水提取法测定

基金项目:上海市科学技术委员会应用技术开发专项资金项目 (编号: 2012-209)

作者简介:袁波 (1974—), 男, 上海市食品研究所工程师。

E-mail: yuanbo@sh163.net

通讯作者:徐红斌

收稿日期:2014-12-25

婴幼儿配方奶粉中的碘含量的方法,该方法在国内未见相关文献报道。碘作为婴幼儿生长发育的必需元素,其在乳粉中的含量是否满足相关国家标准要求尤其重要,所以建立一套快速准确的碘的测定方法具有较大的实际应用价值。

1 材料与方法

1.1 仪器

电感耦合等离子体质谱仪:300D 型,美国铂金埃尔默仪器公司;

超纯水处理系统:Direct Q 型,美国密理博公司;

超声清洗仪:SK3200H,上海科导超声仪器有限公司。

1.2 试剂

硝酸:优级纯,上海化学试剂有限公司;

超纯水:电阻率大于 18.2 MΩ·cm,本实验室自制;

氨水、亚铁氰化钾、乙酸锌:分析纯,上海化学试剂有限公司;

碘标准储备液:1 g/L,国家标准物质中心。

1.3 试验方法

1.3.1 溶液配制

(1) 碘标准工作溶液的配制:准确移取一定量的碘标准储备液于 100 mL 容量瓶,以水定容,逐级稀释为 1 000 μg/L (临用前现配);准确移取一定量的 1 000 μg/L 碘标准工作溶液,用 2% 的氨水溶液配置成 0, 2. 0, 5. 0, 10. 0, 20. 0, 50. 0 μg/L 的标准溶液系列(使用前配制)。

(2) 亚铁氰化钾溶液(109 g/L):称取 109 g 亚铁氰化钾,加入 1.0 L 水溶解;

(3) 乙酸锌溶液(219 g/L):称取 219 g 乙酸锌,加入 1.0 L 水溶解;

(4) 质谱调谐溶液:以 2% 氨水为介质,配制 Mg、Pb、Rh 调谐液(10.0 μg/L);

(5) 内标溶液:以体积分数 2% 氨水为介质,配制 50 μg/L 的碲溶液(使用前配制)。

1.3.2 试样处理 准确称取 5.00 g 奶粉样品于 50.0 mL 离心管中,加水定容至刻度,摇匀,超声提取 15 min。吸取 1 mL 样液于 15.0 mL 离心管中,加入 0.5 mL 亚铁氰化钾溶液和 0.5 mL 乙酸锌溶液沉淀蛋白,加入 0.2 mL 氨水,加水定容至 10.0 mL,摇匀。通过脱脂棉漏斗过滤沉淀蛋白,得澄清滤液待测。

1.3.3 仪器主要设定参数 射频功率 1 100 W;等离子体气流速 16.0 L/min;雾化气流速 0.90 L/min;雾化室温度 2℃;重复次数 3;数据采集为跳峰方式;检测模式为标准。

1.3.4 ICP—MS 测定 当仪器点火后,用调谐液(10 μg/L Mg,Rh,Sc)调谐仪器参数,使仪器的各项指标满足测试要求,用 2% 的氨水冲淋管路,使系统呈碱性环境。选择¹³⁰Te 作为内标元素,引入系统。将试剂空白、标准系列溶液、样品溶液分别引入仪器,绘制标准曲线,根据回归方程计算溶液中碘的浓度。

1.3.5 碘含量的计算 按式(1)进行。

$$X=\frac{(A-A_0)\times V}{m\times 1\,000}\tag{1}$$

式中:

X——试样中碘的含量,mg/kg;

A——测定用试样液中碘的含量,μg/L;

A₀——试剂空白液中碘的含量,μg/L;

V——试样处理液的总体积,mL;

m——试样质量或体积,g。

2 结果与讨论

2.1 前处理方法的选择

水提法主要是将奶粉中的蛋白质沉淀,以期获得澄清的提取溶液。尝试将奶粉样品溶解后,冷冻高速离心沉淀蛋白,再过 0.45 μm 的水相滤膜来净化样品,但效果不理想,滤膜堵塞。

亚铁氰化钾和乙酸锌可作为常用的蛋白沉淀剂,它是利用盐析反应乙酸锌与亚铁氰化钾反应生成的氰亚铁酸锌沉淀与样液中的蛋白形成共沉淀。采用亚铁氰化钾和乙酸锌盐析法沉淀婴幼儿配方奶粉中蛋白,过滤后可以得到澄清处理液。通过试验比较最终选择添加 0.5 mL 亚铁氰化钾和乙酸锌。

2.2 内标的选择

试验表明采用水提法处理样品时²⁰⁹Bi、¹³⁰Te 均可作为内标元素使用且测定结果重现性均良好,采用微波消解法处理样品时²⁰⁹Bi 作为内标时重现性较差,而¹³⁰Te 作为内标时检测结果稳定,重现性良好,故最终两种方法均选用¹³⁰Te 做内标。

2.3 线性范围

婴儿配方奶粉的碘含量一般在 0.40~1.60 mg/kg,相当于测定液浓度 4.0~16.0 μg/L,故配制碘的标准曲线范围为 2.0~50.0 μg/L。

用 2% 的氨水溶液配制浓度分别为 0,2.0,5.0,10.0,20.0,50.0 μg/L 的标准系列,相关系数大于 0.999。

2.4 方法检出限

选取一个乳清蛋白粉样品,样品中的碘接近阴性样品,按方法进行平行测量 11 次,计算这 11 次测定浓度的标准偏差,10 倍标准偏差作为定量检测限。仪器的定量检出限为 1.0 μg/L。水提法:按 5.0 g 样品定容到 500 mL 计,方法定量检出限为 0.1 mg/kg。

2.5 加标回收率和精密度

选取不同碘含量的婴幼儿配方奶粉样品作为添加基质,进行 3 个浓度水平的加标回收试验,同时进行精密度试验。结果表明:对于不同碘含量的婴幼儿配方奶粉,其检测结果的相对标准均小于 2%,不同浓度的加标回收率均在 90.8%~109.0%,结果分别见表 1、2。

表 1 精密度测定结果
Table 1 Precision test ($n=7$)

样品名称	测定含量/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	平均值/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	RSD/%
幼儿配方奶粉	0.281,0.295,0.291,0.296,0.291,0.297,0.289	0.291	1.88
较大婴儿配方奶粉	0.448,0.436,0.442,0.453,0.451,0.445,0.449	0.446	1.30
婴儿配方奶粉	0.698,0.703,0.694,0.688,0.695,0.691,0.709	0.697	1.03

表 2 加标回收率测定结果
Table 2 Results of recovery of standard addition

样品名称	本底值/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	加入量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	回收率/ %
幼儿 配方奶粉	0.291	0.2	90.8
		0.4	95.4
		0.6	99.7
较大婴儿 配方奶粉	0.446	0.2	93.6
		0.4	98.6
		0.6	102.0
婴儿 配方奶粉	0.697	0.4	96.7
		0.6	103.0
		0.8	109.0

2.6 前处理方法对碘含量的影响

使用硝酸消解法及水提法对同一样品进行碘含量的检

测,结果表明原料用乳清粉中碘的含量均低于检出限,不同前处理方法对婴幼儿配方奶粉中碘的测定结果无明显差异,因此水提法提取更为快速简便。具体测定结果见表 3。

表 3 不同前处理方法对奶粉中碘含量的影响
Table 3 Determination results of iodine in milk powder
by different pre-processing methods ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

样品名称	水提法	酸消解法
幼儿配方奶粉	0.291	0.284
较大婴儿配方奶粉	0.446	0.453
婴儿配方奶粉	0.697	0.705
乳清粉 1	<0.100	<0.100
乳清粉 2	<0.100	<0.100

2.7 实际样品的应用

采用本法对市售部分婴幼儿配方奶粉中碘含量进行检测,结果发现:实际测定值与标签标示值基本一致,结果见表 4。

表 4 婴幼儿配方奶粉中碘的测定值与标签标示值
Table 4 The determination of iodine value and label value in infant formula milk powder

品种	测得值/ ($10^{-2} \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	RSD/ %	标签值/ ($10^{-2} \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	品种	测得值/ ($10^{-2} \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	RSD/ %	标签值/ ($10^{-2} \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
较大婴儿	73	1.4	70	婴儿	97	1.0	75
幼儿	58	1.6	50	婴儿	112	1.6	112
较大婴儿	65	1.2	67	婴儿	116	1.5	60
较大婴儿	63	1.3	77	较大婴儿	67	1.9	60
较大婴儿	87	0.9	93	较大婴儿	73	1.8	70
婴儿	274	1.1	150	婴儿	100	1.6	75
婴儿	131	1.5	115	婴儿	122	1.3	139
婴儿	141	1.4	139	婴儿	111	1.3	113

3 结论

本试验进行了水提法电感耦合等离子体质谱法测定婴幼儿配方乳粉中碘含量的研究,采用经典的盐析法沉淀样品蛋白,选择适当的内标元素进行测定,方法检出限为 0.10 mg/kg,加标回收率为 90.8%~109.0%,相关系数>0.999,精密度试验 RSD<2%。该方法最大优势是操作简单、

分析速度快,实用性强,能够准确的测定婴幼儿奶粉中碘的含量,方法先进可行,能够满足婴幼儿配方奶粉检测的需要。

参考文献

1 国家乳制品质量监督检验中心. GB 5413.23—2010 食品安全国家标准 婴幼儿食品和乳品中碘的测定[S]. 北京:中华人民共和国卫生部,2010.

2 庞民好,刘颖超,张利辉,等. 衍生色谱法测定奶粉中的微量碘[J]. 河北农业大学学报,2006,29(4):98~100.

3 鄂颖,池涛,胡本涛,等. 气相色谱法测定乳及乳制品中碘的影响因素[J]. 中国乳品工业,2012,40(11)::45~46.

4 奉夏平,叶祥平,姚春燕,等. 灰化法气相色谱/质谱法测定奶粉中碘的研究[J]. 分析科学学报,2009,25(2):241~243.

5 朱惠芳,江勇,李明. 气相色谱衍生—萃取法测定婴幼儿奶粉中的碘[J]. 质量探索,2006(11):26.

6 邱会东,马进,徐刚. 光度法测定食品中碘含量的研究进展[J]. 重庆科技学院学报(自然科学版),2007,9(4):21~23.

7 李世敏,刘东. 放大反应比色法测定食品中碘的研究[J]. 食品科学,2002,23(8):214~217.

8 朱文明,陈玉满. 酸消化法测定乳汁中微量碘[J]. 浙江预防医学,1998(1):63~64.

9 柴成文,刘克纳,牟世芬. 安培检测—离子色谱法测定乳品中的微量碘[J]. 色谱,2001,19(1):94~96.

10 焦霞,鲁联合,盖学武. 离子色谱紫外检测器联用技术同时分离测定乳制品中的碘离子和硫氰酸根[J]. 化学分析计量,2010,19(1):33~35.

11 李静,王雨,梁立娜. 混合模式色谱柱离子色谱法同时测定奶粉中的碘离子和硫氰酸根[J]. 色谱,2010,28(4):422~425.

12 邱会东,冯承劲,李刚,等. 食品中碘的测定研究进展[J]. 食品与机械,2005,21(6): 60~65.

13 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.

14 郑聪,王金花,高峰,等. 电感耦合等离子体—质谱法测定食用藻

类植物中碘含量[J]. 食品科学,2011,32(8):202~205.

15 Pacquette L H,Levenson A M,Thompson J J. Determination of total iodine in infant formula and nutritional products by inductively coupled plasma/mass spectrometry:single-laboratory validation[J]. Journal of AOAC Int,2012,95(1):169~176.

16 Pacquette L H,Levenson A M,Thompson J J,et al. Total iodine in infant formula and nutritional products by inductively coupled plasma/mass spectrometry:First Action 2012. 14[J]. Journal of AOAC Int,2013,96(4):798~801.

17 Sullivan D,Zywicki R. Determination of total iodine in foods and dietary supplements using inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Journal of AOAC Int,2012,95(1):195~202.

18 Márcia F Mesk,Paola A Mello,Cezar A Bizzi,et al. Iodine determination in food by inductively coupled plasma mass spectrometry after digestion by microwave-induced combustion[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry,2010,398(2):1 125~1 131.

19 Benkhedda K,Robichaud A,Turcotte S,et al. Determination of total iodine in food samples using inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Journal of AOAC Int,2009,92(6): 1 720~1 727.

20 Gélinas Y,Krushevskaa A,Barnes R M. Determination of total iodine in nutritional and biological samples by ICP—MS following their combustion within an oxygen stream[J]. Analytical Chemistry,1998,70(5):1 021~1 025.

(上接第 124 页)

4 结论

本试验对 Fe(Ⅲ)—KI—RB 缔合物荧光猝灭体系进行了研究,优化了体系的测量条件,并将该方法用于花生中微量铁的测定,结果与原子吸收法^[14]基本一致;方法具有较高的灵敏度,检测下限低,可用于水样、食品及中药材中微量铁的测定;由于体系所用的 RB 试剂具有较强的荧光特性,因此,要求测量者必须具有熟练的加液操作技能,否则会給样品测定带来误差。

参考文献

1 吕金荣. 微量元素铁与人体健康[J]. 微量元素与健康研究,2006,23(3):63~64.

2 孙长峰,郭娜. 微量元素铁对人体健康的影响[J]. 微量元素与健康研究,2011,28(2):64~66.

3 孙德生,胡蓉. 微量元素与人体健康[J]. 江西化工,2003(4):46~51.

4 朱明扬,余莲芳,任欢,等. 8 种干制水产品中 7 种金属元素含量的检测分析[J]. 食品与机械,2012,28(6):99~102.

5 Anzano J M, Gonzalez P. Determination of iron and copper in peanuts by flame atomic absorption spectrometry using acid digestion[J]. Microchem. J., 2000, 64(2): 141~145.

6 秦瑜丽. 分光光度法测定铁质叶酸片中铁元素的含量[J]. 食品与机械,2013,29(1):99~101.

7 李云,王晨雪,尚游,等. 循环伏安法测定溶液中 Fe³⁺ 和 Fe²⁺ 浓度比[J]. 冶金分析,2011,31(3):72~75.

8 余萍,丁连明,孙娜. 反相高效液相色谱法测定镍(Ⅱ)和铁(Ⅲ)[J]. 冶金分析,2010,30(1):65~68.

9 马红燕,孙雪花,田锐,等. 基于酪氨酸荧光猝灭的荧光光度法测定水样和奶粉中痕量铁[J]. 理化检验—化学分册,2009,45(5):575~577.

10 Wei Tai-bao, Liu Jun, Yao Hong, et al. Selective chemosensor of Fe³⁺ based on fluorescence quenching by 2, 2'-bisbenzimidazole derivative in aqueous media[J]. Chin. J. Chem., 2013, 31: 515~519.

11 Hossam E M Sayour, Taha M A Razeq, Karima F Fadel. Flow injection spectrofluorimetric determination of iron in industrial effluents based on fluorescence quenching of 1-naphthol-2-sulfonate[J]. J. Fluoresc, 2011, 21:1 385~1 391.

12 樊玮鑫,李生泉,郝桂青,等. 硫堇同步荧光猝灭法测定痕量铁(Ⅲ)[J]. 光谱实验室,2012,29(4):2 109~2 112.

13 李瑜,张振新. 铁猝灭荧光分析法测定环丙沙星的研究与应用[J]. 应用化工,2014,43(5):933~935.

14 中华人民共和国卫生部. GB/T 5009. 90—2003 食品中铁、镁、锰的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2003.