

快速湿法消解—电感耦合等离子体发射光谱法 测定婴幼儿配方乳粉中 9 种矿物元素

Determination of nine mineral elements in infant formula milk
powder by rapid wet digestion-inductively coupled
plasma optical emission spectrometry

陈 惠 郭星辛 彭佳莉 陶丽萍 吴海智

CHEN Hui GUO Xing-xin PENG Jia-li TAO Li-ping WU Hai-zi

(湖南省产商品质量检验研究院, 湖南 长沙 410000)

(Hunan Testing Institute of Product Supervision, Changsha, Hunan 410000, China)

摘要:目的:为婴幼儿配方乳粉矿物元素检测提供一种快速高效的前处理方法。方法:采用快速湿法消解,消解温度 120 °C,消解时间 90 min,利用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)检测技术对婴幼儿配方乳粉中 K、Na、Ca、Mg、P、Fe、Zn、Cu、Mn 等 9 种矿物元素进行检测。结果:9 种矿物元素标准曲线的线性相关系数均在 0.999 9 以上,用婴幼儿配方乳粉标准物质对方法进行了验证,各元素检测值均在其特性值范围内。对市售某品牌婴幼儿配方奶粉进行了加标回收率验证,回收率为 95.0%~102.0%,相对标准偏差在 5% 以内。结论:该方法快速、高效,适用于婴幼儿配方乳粉中矿物元素的消解。

关键词:低温;快速湿法消解;电感耦合等离子体;婴幼儿配方乳粉;矿物元素

Abstract: **Objective:** This study aimed to provide a rapid and efficient pretreatment method to detect the mineral elements in infant formula milk powder. **Methods:** Low-temperature rapid wet digestion (digesting temperature was 120 °C and digesting time was 90 min) combined with the inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES) was used to determine the concentrations of K, Na, Ca, Mg, P, Fe, Zn, Cu, and Mn in infant formula milk powder. **Results:** The linear correlation coefficients of standard curves for these nine elements were all over 0.999 9. This method was verified by the reference materials in infant formula milk powder, and the detection values of each element were all within the range of their characteristic values. Besides, the spiked recovery rate of elements in a commercial infant

milk powder was verified. Its recovery rate was 95.0%~102.0% and the relative standard deviation was within 5%. **Conclusion:** This method was fast and efficient, which is suitable for the digestion of mineral elements in infant formula milk powder.

Keywords: low temperature; rapid wet digestion; ICP-OES; infant formula milk powder; mineral elements

婴幼儿乳粉通常被用来作为母乳的第一替代品^[1-2],因为其科学合理的配方能够满足婴儿日常营养需求,确保婴儿健康成长^[3-6]。每个阶段的配方奶粉中既包括钠、钾、钙、镁、磷等常量元素,也包括铁、锌、铜、锰等微量元素^[7],配方中这些元素含量和对比对乳粉营养的均衡和婴儿的生长发育过程起着至关重要的作用^[8-9]。目前,主要采用 GB 5009.268—2016《食品安全标准 食品中多元素的测定》中电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定婴幼儿配方乳粉中的营养元素,该方法中的样品前处理方法有微波消解法、压力罐消解法和湿式消解法。3 种方法均通过加酸将样品中的有机物彻底氧化,得到澄清透明的消解液后再上机检测。3 种方法耗时长,设备成本高,尤其是用酸量大(均达到了 5 mL 及以上),由此产生的废酸、废水对环境的影响程度也相应增大。研究拟采用快速湿法消解婴幼儿配方乳粉,使矿物元素溶出,利用 ICP-OES 技术检测矿物元素,以期对婴幼儿乳粉中矿物元素检测前处理分析提供技术支持。

1 材料和方法

1.1 仪器与试剂

石墨消解仪:GM2000 型,北京莱伯泰科仪器股份有限公司;

作者简介:陈惠,女,湖南省产商品质量检验研究院中级工程师。
通信作者:吴海智(1986—),男,湖南省产商品质量监督检验研究院工程师。E-mail:179581395@qq.com
收稿日期:2021-12-28 改回日期:2022-03-01

电感耦合等离子体发射光谱仪:ICPE9820 型,日本岛津公司;

硝酸:优级纯,苏州晶瑞化学股份有限公司;
钾、钙、钠、镁、铜、锌、锰、铁、磷单元素标准溶液:1 000 mg/L,国家有色金属及电子材料分析测试中心;

婴幼儿配方乳粉标准品:T18101QC,英国弗帕斯有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 样品前处理 称取 0.5 g 左右的样品于 50 mL 聚丙烯平底定量瓶中,加入 2 mL 浓硝酸,盖上瓶盖并拧松半圈,放入石墨消解仪进行消解,消解完成后,冷却,用超纯水定容至 50 mL,混匀备用。试剂空白试验按样品前处理步骤同步处理。

1.2.2 检测方法 按 GB 5009.268—2016 中 ICP-OES 法对婴儿配方乳粉样品和婴儿乳粉标准物质中的 9 种矿物元素的含量进行测定,测定条件:功率 1 200 W;等离子气流量 10.00 L/min;辅助气体流量 0.60 L/min;载气流量 0.70 L/min。其分析谱线和观测方式见表 1。

1.2.3 标准工作曲线 标准系列溶液采用(5+95)的硝酸溶液逐级稀释配置,将钠、钾、钙、磷、镁、铁、锌、铜、锰配置成所需质量浓度的混标,各元素质量浓度标准系列见表 2。

1.2.4 消解条件的确定

(1) 消解温度:称取 3 份六平行等量的婴幼儿配方乳粉标准物质(T18101QC)于 50 mL 的聚丙烯塑料平底定量瓶中,加入 2 mL 浓硝酸,由于聚丙烯材质特性,温度超过 120 ℃,定量瓶易变软变形,所以消解温度设置为 80, 100, 120 ℃,消解完成后,直接用超纯水定容到 50 mL。混匀后上机测试。

(2) 消解时间:称取 4 份六平行 0.5 g 左右的婴幼儿配方乳粉标准物质(T18101QC)于 50 mL 的聚丙烯塑料平底定量瓶中,加入 2 mL 浓硝酸,在 120 ℃的温度下分

表 1 待测元素分析谱线和观测方式
Table 1 Spectral lines of elements to be tested and observation method

元素	分析谱线波长/nm	观测方式
钠	589.59	垂直
钙	315.88	垂直
钾	766.49	垂直
镁	285.21	垂直
磷	213.61	垂直
铁	259.94	垂直
锌	213.85	垂直
铜	324.75	水平
锰	257.61	水平

表 2 标准工作曲线中各元素质量浓度
Table 2 Concentration of each element in different standard curve mg/L

元素名称	STD0	STD1	STD2	STD3	STD4	STD4
钠	0	10.000	20.000	40.000	60.000	80.000
钙	0	10.000	20.000	40.000	60.000	80.000
钾	0	10.000	20.000	40.000	60.000	80.000
磷	0	10.000	20.000	40.000	60.000	80.000
镁	0	1.000	2.000	4.000	6.000	8.000
铁	0	0.200	0.400	0.800	1.200	1.600
锌	0	0.200	0.400	0.800	1.200	1.600
铜	0	0.010	0.020	0.040	0.060	0.080
锰	0	0.010	0.020	0.040	0.060	0.080

别消解 30,60,90,120 min,消解完成后,直接用超纯水定容到 50 mL。混匀后上机测试,

1.2.5 样品溶液对仪器稳定性的影响 仪器开机,点燃等离子体,稳定 30 min 后测定标准工作曲线,然后将 120 ℃下消解 90 min 的标准物质消解液导入仪器中,每间隔 6 min 测量 1 次,共测量 10 次,用 10 次间隔测量值得到的相对标准偏差表示仪器长期稳定性。

2 结果与分析

2.1 标准曲线和检出限

以待测元素的质量浓度为横坐标,响应值为纵坐标,得标准曲线、线性方程及相关系数。由表 3 可知,9 种元素的质量浓度与响应值的线形关系均良好,相关系数均>0.999 9,满足定量分析的要求。方法检出限为样品试剂空白测定 11 次响应值的 3 倍标准偏差,各元素检出限见表 3。

2.2 消解条件优化

2.2.1 消解温度 由表 4 可知,3 种温度条件下均能取得不错的消解效果。样品消解的目的是将其含有的金属从

表 3 标准曲线和方法检出限
Table 3 Standard curves and detection limits (n=11)

元素名称	线性方程	相关系数	方法检出限/(mg·L ⁻¹)
钠	y=225.60x-37.50	0.999 9	1.60
钾	y=9.96x+19.86	0.999 9	3.50
钙	y=853.70x+172.90	0.999 9	4.00
磷	y=22.40x-1.48	0.999 9	0.80
镁	y=1 243.00x+48.80	0.999 9	1.60
铁	y=455.10x+24.10	0.999 9	0.70
锌	y=598.20x+4.37	0.999 9	0.40
铜	y=17.30x+110.20	0.999 9	0.20
锰	y=57.80x+39.60	0.999 9	0.09

表 4 不同消解温度下 9 种元素的含量

Table 4 Contents of nine elements at different digestion temperatures ($n=6$) mg/kg

元素名称	特性值	消解温度/℃		
		80	100	120
钠	1 720.00±179.00	1 695.00	1 678.00	1 690.00
钾	6 860.00±581.00	6 785.00	6 796.00	6 801.00
钙	3 307.00±312.50	3 412.00	3 354.00	3 352.00
磷	177.00±184.00	1 758.00	1 795.00	1 801.00
镁	465.00±59.00	475.00	485.00	475.00
铁	20.60±4.20	19.90	20.50	19.90
锌	31.60±6.00	30.10	31.20	32.30
铜	3.38±0.90	3.29	3.31	3.25
锰	1.24±0.38	1.30	1.21	1.27

基体中分离出来,形成可溶性的盐类。硝酸是一种氧化性酸,浓度越高,氧化性越强,消解温度越高,氧化性也会越强,可以将大多数金属溶解成为可溶性的硝酸盐^[10]。然而婴儿配方乳粉中的 9 种矿物元素存在形式一般为氯化钠、氯化钾、硫酸亚铁、硫酸铜、硫酸锰、碳酸钙、硫酸镁、硫酸锌、磷酸氢钙等,这些盐类均能较好地溶于水或者酸。因此,在较低的消解温度下,也能获取准确的检测数据。但为了减少样品中的有机质对仪器进样系统带来的污染,建议首选温度为 120 ℃。

2.2.2 消解时间 通过对比不同消解时间下婴幼儿配方乳粉标准品(T18101QC)中 9 种矿物元素的含量(表 5)可知,90 min 后消解效果较为稳定。消解 30 min 或 60 min 后定容,平底定量管底部还有少量的较为明显的未被消解的乳粉固体,这些固体可能会导致被测元素存在微量的包裹现象,加上溶液黏度偏大,对仪器雾化过程、雾化粒径、气溶胶的传输及溶剂的蒸发均有影响^[11],从而导致

表 5 不同消解时间下 9 种元素的含量

Table 5 Contents of nine elements at different digestion temperatures ($n=6$) mg/kg

元素名称	特性值	消解时间/min			
		30	60	90	120
钠	1 720.00±179.00	1 598.00	1 610.00	1 681.00	1 659.00
钾	6 860.00±581.00	6 616.00	6 631.00	6 790.00	6 789.00
钙	3 307.00±312.50	3 237.00	3 430.00	3 289.00	3 278.00
磷	1 771.00±184.00	1 647.00	1 729.00	1 775.00	1 770.00
镁	465.00±59.00	467.00	495.00	470.00	468.00
铁	20.60±4.20	19.60	21.80	20.20	19.80
锌	31.60±6.00	30.50	34.00	33.00	32.70
铜	3.38±0.90	3.16	3.49	3.35	3.30
锰	1.24±0.38	1.19	1.21	1.27	1.30

了数据的不稳定。

从表 6 可以看出,尽管样品中的有机质未能消解透彻,有可能对仪器采样锥锥口造成碳的沉积但并未影响数据的稳定性,相对标准偏差均能控制在 5% 以内。

2.3 方法的准确度

由表 7 可知,9 种元素的测定值均在特性值范围内,其偏差在 3% 以内,表明低温消解过程均能将元素溶出,精密度和准确度均较高,符合分析要求。

2.4 婴儿配方乳粉样品的测定及加标回收率

选取市售某品牌婴幼儿配方乳粉样品,用上述试验所得的消解条件进行前处理,对待测元素进行加标回收试验。由表 8 可知,加标回收率为 95.0%~102.0%,完全符合 GB/T 27404—2008《实验室质量控制规范食品理化检测》附录 F.1 规定的要求。

3 结论

建立了一种婴幼儿配方乳粉中矿物元素溶出前处理

表 6 消解液对仪器稳定性的影响

Table 6 Influence of digestion solution on instrument stability ($n=10$)

元素名称	特性值/(mg·kg ⁻¹)	测量值/(mg·kg ⁻¹)	RSD/%
钠	1 720.00±179.00	1 798.00	4.2
钾	6 860.00±581.00	6 912.00	4.8
钙	3 307.00±312.50	3 290.00	4.0
磷	1 771.00±184.00	1 801.00	2.5
镁	465.00±59.00	472.00	3.4
铁	20.60±4.20	19.90	2.1
锌	31.60±6.00	32.10	3.5
铜	3.38±0.90	3.36	3.5
锰	1.24±0.38	1.28	1.6

表 7 标准样品的特性值与测定值

Table 7 Characteristic values and measured values of the reference materials in infant formula milk powder ($n=6$)

元素名称	特性值/(mg·kg ⁻¹)	测量值/(mg·kg ⁻¹)	RSD/%
钠	1 720.00±179.00	1 649.00	3.2
钾	6 860.00±581.00	6 960.00	3.8
钙	3 307.00±312.50	3 256.00	4.2
磷	1 771.00±184.00	1 790.00	2.1
镁	465.00±59.00	485.00	3.2
铁	20.60±4.20	19.90	1.5
锌	31.60±6.00	32.30	3.9
铜	3.38±0.90	3.19	4.1
锰	1.24±0.38	1.30	2.9

表 8 样品加标回收率

Table 8 Spiked recovery rates of elements in a sample ($n=6$)

元素名称	检测值/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	加标量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	回收量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	回收率/%
钠	1 691.00	1 500.00	1 459.00	97.30
钾	6 034.00	5 000.00	5 120.00	102.00
钙	5 842.00	5 000.00	4 976.00	99.50
磷	3 572.00	3 000.00	2 939.00	98.00
镁	432.00	400.00	385.00	96.20
铁	74.38	50.00	48.60	97.20
锌	41.07	50.00	51.20	102.00
铜	3.67	5.00	4.86	97.20
锰	1.25	1.00	0.95	95.00

方法——快速湿法消解。婴幼儿配方乳粉标准物质(T18101QC)及样品加标回收试验表明,在消解温度 120 ℃、消解时间 90 min 条件下进行湿法消解完全能够将乳粉中的 9 种矿物元素溶出,其准确度和回收率均满足分析要求。该方法的优点在于:① 加酸量少,同样的称样量与微波消解相比,加酸量约减少了 60%;与湿法消解相比,加酸量减少 80%或以上。② 消解试剂种类单一,仅需加入浓硝酸即可。与微波消解、湿法消解相比,无需加入双氧水、高氯酸等。③ 操作简便。与微波消解、湿法消解相比,该前处理方法消解过程中无需补加酸,消解完成后无需水浴加热赶酸或超声脱气,无需转移定容。④ 设备成本低。该方法的前处理设备为石墨消解仪,且无需消解罐,其设备成本约为微波消解仪的 20%或更低。综上,研究建立的快速湿法消解是一种较为高效快速的前处理方法。

后续可进一步研究快速湿法消解对于食品中元素检测的普适性,为以后制定食品中元素检测标准方法提供参考。

参考文献

[1] 丁玉龙, 于学雷, 周峰. 奶粉中营养元素检测方法的研究与进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(2): 733-739.
DING Y L, YU X L, ZHOU F. Progress on the determination method of nutritional elements in milk powder[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2021, 12(2): 733-739.

[2] 施茜. 母乳成分含量及其影响因素[D]. 苏州: 苏州大学, 2018: 12-13.
SHI Q. Breast milk composition and its influencing factors[D]. Suzhou: Suzhou University, 2018: 12-13.

[3] 揭良, 苏米亚, 贾宏信, 等. 母乳和婴儿配方奶粉营养研究进展[J]. 食品工业, 2021, 42(2): 245-247.
JIE L, SU M Y, JIA H X, et al. Research progress of nutrition of

human milk and formula milk[J]. Food Industry, 2021, 42(2): 245-247.

[4] 姜艳喜, 华家才, 李归浦, 等. 婴幼儿配方乳粉和特殊医学用途配方食品工艺验证的实施探讨[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(17): 5 843-5 850.
JIANG Y X, HUA J C, LI G P, et al. Discussion on process validation of infant formula milk powder and foods for special medical purpose[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2020, 11(17): 5 843-5 850.

[5] 孔维恒, 郭铮蕾, 富宏坤, 等. 取样方法对婴幼儿配方乳粉营养元素分析的影响[J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(7): 246-251.
KONG W H, GUO Z L, FU H K, et al. Effect of sampling methods on the analysis of nutritional elements of infant formula milk powder[J]. Food and Fermentation Industries, 2022, 48(7): 246-251.

[6] 刘志楠, 王俊英, 喻东威, 等. 乳粉中矿物质检测稳定性分析研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(4): 799-802.
LIU Z N, WANG J Y, YU D W, et al. Study on the stability detection of mineral in milk powder[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2018, 9(4): 799-802.

[7] 陈丹瑾, 牟光庆, 姜铁民, 等. 乳及乳制品中矿物质元素检测方法的研究进展[J]. 食品与机械, 2015, 31(3): 246-250.
CHEN D J, MU G Q, JIANG T M, et al. Research progress on determination method of mineral elements in milk and dairy products[J]. Food & Machinery, 2015, 31(3): 246-250.

[8] 中国营养学会. 中国居民膳食营养素参考摄入量(2013 版)[M]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
Chinese Nutrition Society. Dietary Reference Intakes for Chinese (2013)[M]. Beijing: Standards press of China, 2014.

[9] 应璐, 张书芬, 程春梅, 等. 2018 年宁波市售婴幼儿配方乳粉中矿物质元素含量的调查分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 11(13): 4 267-4 272.
YING L, ZHANG S F, CHENG C M, et al. Investigation and analysis of mineral elements in infant formula milk powder sold in Ningbo in 2018[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2018, 11(13): 4 267-4 272.

[10] 胡燕杰. 重金属检测前处理方法研究及水产品中重金属含量检测分析[D]. 杭州: 浙江大学, 2018: 9-12.
HU Y J. Study on pre-treatment of heavy metal detection and the heavy metal content analysis in aquatic products[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2018: 9-12.

[11] 龚琦. 对电感耦合等离子体发射光谱法中一些问题的认识[J]. 冶金分析, 2018, 3(9): 26-30.
GONG Q. Understanding of some issues about inductively coupled plasma optical emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2018, 38(9): 26-30.