

微波消解-电感耦合等离子体质谱法 测定乳制品中总碘

丁玉龙¹, 葛宇¹, 徐红斌¹, 段文峰¹, 于学雷¹, 田芳², 宋畅²

(1. 上海市质量监督检验技术研究院, 上海 200233; 2. 雅培贸易(上海)有限公司, 上海 200003)

摘要: 建立了乳制品中碘含量的微波消解-电感耦合等离子体质谱测试方法. 方法以硝酸为消解介质, 镨做内标. 方法的检出限为 0.02 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 线性范围为 0 ~ 100 $\mu\text{g}/\text{L}$, 相关系数 r 优于 0.999 5. 相对标准偏差 $\text{RSD}(\%)$ 均在 5.0% 以下, 加标回收率在 94.1% ~ 97.7% 之间, GBW10017 奶粉标准物质的测定结果与标示值一致. 试验结果表明所建立的方法灵敏度高、简便、快速、准确, 适用于乳制品中碘含量的测定.

关键词: 乳制品; 碘; 微波消解; 电感耦合等离子体质谱法

中图分类号: O657.3

文献标志码: B

文章编号: 1006-3757(2016)03-0184-05

DOI: 10.16495/j.1006-3757.2016.03.010

Determination of Total Iodine in Dairy Products by Inductively Coupled Plasma/Mass Spectrometry with Microwave Digestion

DING Yu-long¹, GE Yu¹, XU Hong-bin¹, DUAN Wen-feng¹, YU Xue-lei¹, TIAN Fang², Song Chang²

(1. Shanghai Quality Supervision and Inspection Technology Research Institute, Shanghai 200233, China;

2. Abbott Laboratories Trading (Shanghai) Co Ltd, Shanghai 200003, China)

Abstract: A method for the determination of total iodine by microwave digested - inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) in infant formula using nitric acid as the digestion medium and Pr as the internal standard is developed. The detection limit of the method was 0.02 $\mu\text{g}/\text{kg}$, while the linear range was 0 ~ 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ and the linear coefficient was better than 0.999 5. The precision of the method ($\text{RSD}(\%)$) was less than 5.0%. Precision and accuracy are evaluated by the analysis of certified reference materials GBW10017 milk powder. The determined iodine contents were in good agreement with the certified values. The spiked recoveries of real samples were from 94.1% to 97.7%. The experiments show that this method is sensitive, simple, rapid, and accurate for the determination of iodine contents in dairy products.

Key words: dairy products; iodine; microwave digestion; ICP-MS

碘作为一种人体必需的非金属微量元素, 主要功能是参与甲状腺素的合成. 碘与人体的生长发育、新陈代谢密切相关, 其摄入量不足可能导致甲状腺肿大、侏儒等碘缺乏症. 适当补碘有利于预防碘缺乏病的发生, 但碘摄入过量对健康也有一定的危

害, 如引起高碘甲状腺肿、碘中毒或碘过敏等^[1].

乳制品是人们生活的常见食品, 特别对婴幼儿而言是其主要食品, 也是碘摄入的主要来源, 因此测定乳制品中碘的含量具有重要意义. 目前测定乳制品中碘的方法主要有: 气相色谱法^[2]、气相色谱-质

收稿日期: 2016-03-21; 修订日期: 2016-07-05.

作者简介: 丁玉龙 (1980-), 男, 硕士, 从事仪器分析工作, E-mail: sdjndingyulong@163.com

通信作者: 宋畅, 博士, 从事分析科学研究, E-mail: angela.song@abbott.com.

谱法^[3]、离子色谱法^[4]、分光光度法^[5-7]、高效液相色谱-光度法^[8]、电感耦合等离子体质谱法^[9-11]等. 其中,电感耦合等离子体质谱法具有快速、准确、灵敏等优点,是目前碘元素分析领域较为关注的方法,国内已应用于食品^[12-13]、水^[14]、尿^[15]和土壤^[16]中碘的测定. 然而,该方法在样品前处理环节存在操作较为繁琐、检测周期过长、碘在前处理过程中流失等问题. 国家标准 GB5413.23-2010《婴幼儿食品和乳品中碘的测定》采用在硫酸介质中丁酮与碘衍生化法,利用气相色谱测定,但是该方法存在提取效率低的缺陷. 本文利用微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定乳制品中总碘,方法具有提取效率高、方法重现性好等特点.

1 试验部分

1.1 仪器及试剂

NexION 300D 型电感耦合等离子体质谱仪(ICP/MS),美国珀金埃尔默(PE),配备 S10 自动进样器;Discover SP 单模聚焦微波消解系统(美国培安).
超纯水(电阻率 18.2 MΩ·cm);硝酸(优级纯,国药集团化学试剂有限公司,经亚沸重蒸馏后使用);氨水(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);质谱调

谐液(Li、Be、Mg、Fe、In、Ce、Pb、U 的质量浓度均为 1 μg/L,美国 PE 公司);曲拉通 X-100(优级纯,国药集团化学试剂有限公司);内标溶液:镨单元素标准溶液(质量浓度为 1 000 mg/L,国家有色金属及电子材料分析测试中心);碘单元素溶液标准物质(质量浓度为 1 000 mg/L,中国计量科学研究院);10%曲拉通使用液;碘标准使用液(1.0 mg/L).

奶粉标准样品 GBW10017,国家标准物质研究中心. 奶粉样品:惠氏金装幼儿乐奶粉,惠氏营养品有限公司;星非凡幼儿配方奶粉,飞鹤乳品有限公司;贝智康较大婴儿配方奶粉,上海花冠营养乳品有限公司.

1.2 标准溶液制备

准确移取一定量的 1.0 mg/L 碘标准使用液于 100 mL 容量瓶中,加入 1.0 mL 内标、5.0 mL 氨水、2 mL 曲拉通使用液,配制成 0、1.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0 μg/L 的标准溶液系列.

1.3 样品前处理

奶粉样品:称取约 2.0 g 奶粉样品,加超纯水至 10 g,混均后称取约 1 g 于消解罐中. 向消解罐内加入重蒸硝酸 2.5 mL,按照设定程序微波消解,参数如表 1 所列.

表 1 微波消解仪参数
Table1 Parameters of microwave digestion instrument

参数	设定值
功率	300 W
斜坡升温	10 min
保持时间	5 min
温度	180 ℃
释放条件	60 ℃, 0.21 MPa 以下

微波消解完成后,样品在空气流吹动下迅速冷却,开盖,向消解罐中加入 10 mL 纯水,转移至装有 20 mL 25% 氨水、1 mL 曲拉通使用液的 50 mL 离心管中,冲洗消解罐,合并洗液到离心管中并定容至刻度,得到样品溶液.

2 结果与讨论

2.1 微波消解系统的选择

由于奶粉中添加预混料种类较多,需要消除奶粉中基体在检测过程中的影响. 同时,由于溶液中

碘在碱性条件下比较稳定,在酸性条件下易于附着在管壁上,因此,上机检测前需要对样品进行前处理. 目前,奶粉及食品中碘的测定多采用酸消解和碱提取 2 种方法进行前处理^[17-19]. 碱提取后,由于仍需要对样品过滤上机,而酸消解基质溶液较澄清,对于 ICP-MS 雾化器喷嘴没有损害,因此选择用酸消解进行前处理.

2.2 消解方式比较

本文通过改变微波消解温度考察其对消解体系的影响. 试验结果表明:温度过低时,可能由于反应

不彻底,碘回收率较低;而在高温时,由于碘易被氧化挥发损失,回收率也偏低;消解温度在 175 ~ 185 ℃时,反应体系的加标回收效果最好,如图 1 所示.因此本文选择 180 ℃为反应的最高温度.

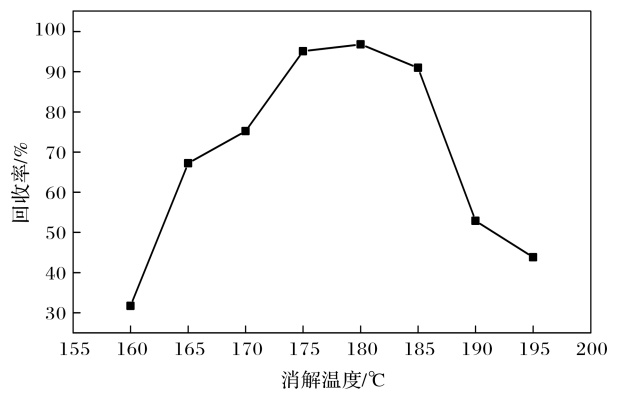


图 1 消解温度对回收率的影响
Fig. 1 Effect of digestion temperature on recovery

按试验方法,改变微波消解在最高温 180 ℃的恒温时间,考察恒温时间对微波消解体系的影响.试验结果表明:当恒温时间较短时,样品消解反应不完全,碘的回收率偏低;当恒温时间较长时,在酸性条件下加大了样品中碘的氧化损失;恒温 4 ~ 6 min 时,消解效果最好,如图 2 所示.因此本文选择恒温时间为 5 min.

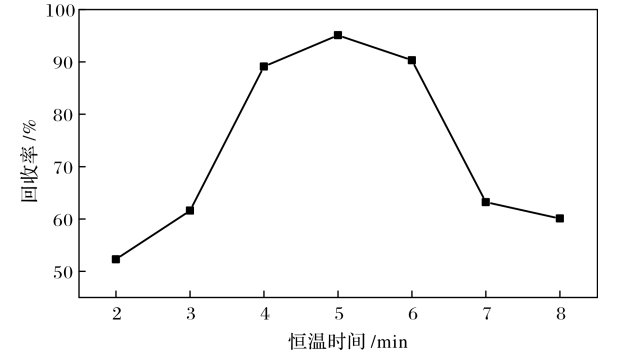


图 2 恒温时间对回收率的影响
Fig. 2 Effect of constant temperature time on recovery

2.3 仪器条件的选择

用调谐液将仪器调至最佳状态,设备参数和操作状态如表 2 所列.由于碘离子极易吸附在接触界面,因此在标样和样品溶液中加入质量分数为 0.2% 的表面活性剂曲拉通 X-100,并且在检测完成后用 5% 氨水、0.2% 曲拉通水溶液清洗管路以防止碘的记忆效应.否则附着在管路中的部分碘在进行

下一个样品检测时,容易使检测结果忽高忽低,干扰正常试验.

表 2 NexION 300D ICP/MS 参数
Table 2 Parameters of NexION 300D ICP/MS

参数	设定值
射频功率	1 600 w
采样深度	8.0 mm
载气流量	0.84 L/min
补偿气流量	1.20 L/min
雾化器类型	Meinhard 玻璃雾化器
采样锥	Ni 锥
样品提升速度	0.4 mL/min
清洗时间	100 s
样品冲洗时间	100 s
分析质量数	¹²⁷ I
内标	¹²⁸ Pr

2.4 方法检出限

碘标准工作溶液系列:0.0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0、50.0、100.0 μg/L,依照表 2 所列的仪器条件上机,以碘与锆的离子强度比对质量浓度作线性回归分析,线性方程: $y=0.003\ 99x+0.006\ 57$,相关系数 r 为 0.999 6.回归方程表明,碘离子标准工作溶液在质量浓度为 0 ~ 100 μg/L 范围内,碘与锆的离子强度比与质量浓度成良好线性关系.检出限定义 $D.L=3\times S.D/K$,根据连续 11 次空白溶液测定值的 3 倍标准偏差作为方法检出限,得到该仪器溶液的检测限为 0.08 μg /L.对于奶粉样品,若取样量为 2.0 g,方法最低检出限为 0.02 μg/kg.

2.5 方法回收率和精密度

选取固体婴儿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,测得奶粉中碘的含量值.同时分别添加 0.1、0.2、1.0 mL 100.0 μg/L 碘标准溶液,相当于测试液的添加质量浓度为 0.1、0.2、1.0 μg/L,结果如表 3 所列.由表 3 可见,碘回收率为 94.1% ~ 97.7%,精密度约为 2.1% ~ 3.5%.

2.6 方法准确性验证

选用 GBW10017 标准物质对方法的准确性进行评价.标准参考物质中碘的测定值接近标准值范围,经过统计学检验,两组数据没有显著差异,进一步验证了方法的准确性,结果如表 4 所列.

表 3 奶粉中碘的加标回收率和精密度 (n=8)
Table 3 Recovery and precision of method (n=8)

	空白质量 浓度 /(μg/L)	添加水平 0.1 μg/L		添加水平 0.2 μg/L		添加水平 1.0 μg/L	
		测得质量浓度 /(μg/L)	回收率 /%	测得质量浓度 /(μg/L)	回收率 /%	测得质量浓度 /(μg/L)	回收率 /%
1	0.721	0.098 0	98.0	0.191 5	95.8	0.993 0	99.3
2	0.721	0.091 5	91.5	0.200 5	100.2	0.999 5	99.9
3	0.721	0.096 5	96.5	0.199 5	99.8	0.970 0	97.0
4	0.721	0.097 5	97.5	0.194 0	97.0	0.960 5	96.0
5	0.721	0.090 5	90.5	0.189 5	94.8	0.954 5	95.4
6	0.721	0.096 5	96.5	0.198 5	99.2	0.979 0	97.9
7	0.721	0.091 5	91.5	0.197 0	98.5	1.002 0	100.2
8	0.721	0.090 5	90.5	0.193 0	96.5	0.951 0	95.1
平均值	/	0.094 1	94.1	0.195 9	97.7	0.976 2	97.6
RSD/%	/	3.54	3.54	2.05	2.05	2.08	2.08

表 4 标准物质测定结果比较
Table 4 Testing results of comparison with standard material

标准物质编号	标准物质名称	标示质量分数/(μg/g)	测定质量分数/(μg/g)
GBW10017	奶粉	1.12±0.23	1.09±0.05

2.7 实际样品的测定

选取市售配方奶粉使用本方法检测,并与其标
签值比对。多数品牌奶粉的碘含量基本与标示值相

符,结果如表 5 所列。由表 5 结果可见,本方法适用
于市售配方乳粉中碘含量的检测。

表 5 配方乳品样品中碘的测定结果
Table 5 Testing results of iodine in formula

实际样品	标示质量分数/(μg/100 g)	测定质量分数/(μg/100 g)
惠氏金装幼儿乐	85	81
星非凡幼儿配方奶粉	40	37
贝智康较大婴儿配方奶粉	54.1	53.8

3 结论

本文选择微波酸消解前处理奶粉样品,电感耦
合等离子体质谱法测定乳制品中总碘。由于碘在碱
性溶液中比在酸性溶液中更加稳定,因此使用氨水
使溶液呈现碱性,避免了 AOAC 官方方法《婴幼儿
乳制品中总碘的测定-电感耦合等离子体质谱法》

中使用氢氧化钾溶液对电感耦合等离子体采样锥的
高浓度钾盐污染。同时加入了表面活性剂曲拉通,
避免了管路对碘的吸附,易于上机检测。本文还优
化了仪器检测条件、消除干扰,并进行了方法检出
限、精密度和方法准确性等试验。试验结果表明本
方法灵敏度高、重现性较好,便于推广,适用于乳制
品中碘含量的测定。

参考文献:

- [1] 邱会东, 冯承劲, 李刚. 食品中碘的测定研究进展[J]. 食品与机械, 2005, 21(6): 60-62.
- [2] 刘中文, 孙咏梅. 气相色谱法测定奶粉中的碘[J]. 解放军预防医学杂志, 2002, 20(1): 31-32.
- [3] 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.
- [4] 李静, 王雨, 梁立娜. 离子色谱法同时分析奶粉中碘离子和硫氰酸根[J]. 分析试验室, 2010, 5: 17-20.
- [5] 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.
- [6] 惠会清. 用分光光度法确定碘和淀粉显色反应的定量测定条件[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 1: 60-61, 74.
- [7] 朱文明, 陈玉满. 酸消化法测定乳汁微量碘[J]. 浙江预防医学, 1998, 1: 63-64.
- [8] 姜华, 周志勇, 王玉宝, 等. 反相离子对高效液相色谱法测定微量碘的研究[J]. 分析测试学报, 2004, 5: 130-132.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 李宗芮, 张文皓, 张帅, 等. 超声水提法-ICP-MS检测配方乳粉中碘的含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(12): 3898-3902.
- [12] 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]. 饮料工业, 2012, 10: 20-22.
- [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, 3: 138-142.
- [14] 莫曦明, 梁旭霞, 陈砚滕, 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.
- [15] 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.
- [16] 李冰, 何红蓼, 史世云, 等. 电感耦合等离子体质谱法同时测定地质样品中痕量碘溴硒砷的研究: 不同介质及不同阴离子形态对测定信号的影响[J]. 岩矿测试, 2001, 20(3): 161-166.
- [17] GUNTHER R, KLAUS G H. Iodine determination in food samples using Inductively couple plasma isotope dilution mass spectrometry[J]. Anal Chem, 1998, 70(11): 222-2224.
- [18] KAREN M E, AMUND M. Iodine content in fish and other food products from east africa analyzed by ICP-MS[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 1997, 10(3): 270-282.
- [19] FECHER P A, GOLDMANN I, NAGENGAS A. Determination of iodine in food sample by inductively coupled plasma mass spectrometry after alkaline extraction[J]. Journal of Analytical Spectrometry, 1998, 13: 977-982.