

使用 Agilent 7850 ICP-MS 分析婴幼儿配方食品中的碘

作者

赵志飞, 宋娟娥
安捷伦科技 (中国) 有限公司

摘要

本文按照食品安全国家标准 GB 5009.267-2020 使用 ICP-MS 方法分析了婴幼儿配方奶粉中的碘, 考察了内标基质对内标稳定性的影响, ICP-MS 氦气模式下分析了不同品牌的实际样品并和标准限值进行了比较; 方法检测限低, 有证标准物质和实际样品加标回收实验结果表明准确度较高, 不同样品分析时内标稳定较好; 该方法适用于婴幼儿配方食品中碘元素的稳定、准确、高效分析。

前言

碘是维持人体正常生理活动所必需的微量元素, 在人体内参与甲状腺素的合成。碘摄入量不足会引起不同程度的碘缺乏病, 但摄入过量也会对健康造成危害。

婴幼儿配方食品是婴幼儿摄入碘的主要来源, 中国食品安全国家标准 GB 10765 和 GB 10767、美国 21 CFR 107 以及欧盟 2016/127/EC 指令在矿物质含量指标中都规定了碘的最低和最高含量要求^[1-4]。美国 AOAC 2012.15 和 BS ISO 20647: 2015^[5-6] 采用电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 作为婴儿配方奶粉和成人营养配方奶粉中总碘的测定方法。中国食品安全国家标准 GB 5009.267-2016 则将气相色谱法作为测定婴幼儿配方食品中碘的推荐方法。2020 年中国公布了更新后的国家标准 GB 5009.267-2020, 增加了 ICP-MS 作为食品中碘元素分析的第一法, 于 2021 年 3 月 11 日起实施。

本研究介绍了使用 Agilent 7850 ICP-MS 按照 GB 5009.267-2020 测定婴幼儿配方奶粉中总碘的分析流程。考察了内标溶液基质对分析稳定性的影响, 通过测定食品标准参比物质 (SRM) 对方法质量进行评估, 并对实际样品进行了分析。

实验部分

试剂和样品

四甲基氢氧化铵 (TMAH, 25% w/w, 电子级) 购于 Alfa-Aesar; 所用实验用水为 18.2 MΩ·cm 去离子水 (Millipore, Bedford, MA, USA)。将 TMAH 用去离子水按 1:4 的比例稀释为 5% TMAH 提取液, 用于样品前处理; 并将 TMAH 用去离子水按 1:49 的比例稀释为 0.5% TMAH 稀释液, 用于制备标准溶液和内标溶液。

使用安捷伦 Te 单标 (部件号 5190-8213)、Rh 单标 (部件号 5190-8509)、Re 单标 (部件号 5190-8507)、In 单标 (部件号 5190-8467) 配制内标储备液, 稀释后制得 Te、Rh、Re、In 浓度分别为 0.1 mg/L 的内标 (ISTD) 溶液。碘离子标准溶液购于钢研纳克检测技术股份有限公司 (货号 GSB 04-2077-2007), 浓度为 100 mg/L。

样品为购于中国超市的八个品牌婴幼儿配方奶粉。利用婴儿/成人营养配方食品标准物质 SRM NIST 1849a、NIST 8435 对分析方法准确度进行验证。

样品前处理

按照食品安全国家标准 GB 5009.267-2020 第一法中试样处理方法进行样品前处理。

称取试样 0.2–1 g (精确到 0.001 g) 于 50 mL 的耐 110 °C 塑料离心管中; 加入 5 mL TMAH 5% (v/v) 提取液, 涡旋混合 1 min; 使样品分散均匀, 旋紧盖子, 置于 85 °C±5 °C 的恒温干燥箱 (每隔半小时取出振摇) 提取 3 h; 冷却后, 用去离子水定容至 50 mL; 然后在 3000 r/min 的转速下离心 10 min; 取上层清液用 0.45 μm 过滤膜 (部件号 5191-4297) 过滤, 得到上机溶液。

仪器

使用 Agilent 7850 ICP-MS 进行分析, 该系统配备 MicroMist 玻璃同心雾化器、石英雾化室、2.5 mm 内径石英炬管以及镍采样锥和镍截取锥。

ICP-MS 常规分析为酸性基质溶液, 而在 GB5009.267-2020 标准规定的 ICP-MS 方法中, 溶液则为 0.5% TMAH 碱性溶液。因此, 在 ICP-MS 点火后首先用去离子水冲洗系统 30 min, 然后使用 0.5% TMAH 冲洗系统 30 min, 使 ICP-MS 进样系统切换到碱性溶液环境。

使用 ICP-MS MassHunter 软件的自动调谐功能对 ICP-MS 进行优化。

仪器运行条件:

射频功率 (W):	1550
采样深度 (mm):	8
透镜调谐:	自动调谐
氦气流速 (mL/min):	4.5
动能歧视电压 (V):	5

结果和讨论

内标基质选择

采用 ICP-MS 分析 As、Se、Te 和 I 等非金属元素时, 溶液中有有机物的浓度对这些元素具有“增敏”的作用^[7], 称为“有机增敏效应”。婴幼儿配方奶粉中的有机物在提取过程中会部分进入测量溶液中, 因此, 如果各个样品成分不同或称样量不同, 将导致最终分析溶液中的有机物浓度存在差异, 并且这种差异对 I 元素以及内标溶液中 Te 元素信号强度影响较大。为减少有机物对实验结果的影响, 向内标中加入一定浓度的有机物, 以有效减少内标和样品溶液混合后的总有机物浓度的变化。

实验分别采用基质为 0.5% TMAH 和 20% 乙醇 + 0.5% TMAH 的内标溶液, 将称样量不同的配方奶粉提取液和内标溶液混合后考察内标回收率的情况。其中 9 号样品的称样量为 0.5044 g, 10 号样品的称样量为 0.9861 g, 11 号样品的称样量为 0.4935 g, 其它样品的称样量则为 0.2014–0.4053 g, 结果见图 1 和图 2。从图中可以看出, 在内标中加入乙醇后, 元素信号响应强度受称样量影响更小, 因此后面的内标溶液采用 20% 乙醇 + 0.5% TMAH 进行配制。

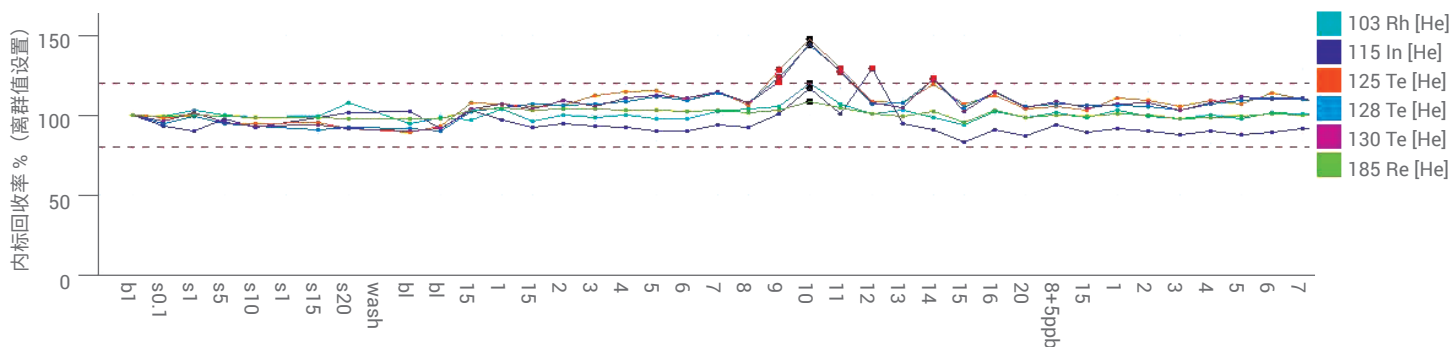


图 1. 0.5% TMAH 基质内标稳定性趋势图

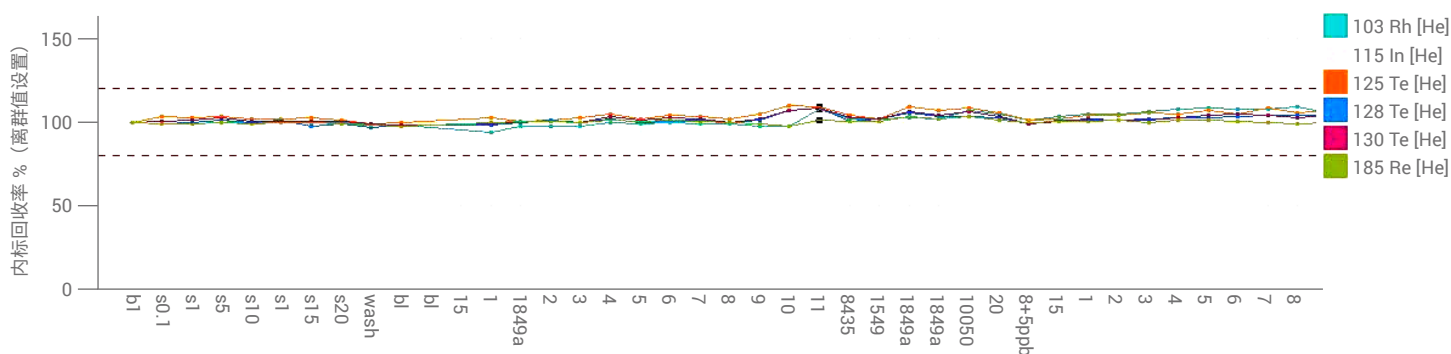


图 2. 20% 乙醇 + 0.5% TMAH 基质内标稳定性趋势图

校准曲线和检测限

使用 0.5% TMAH 稀释液逐级稀释碘元素标准溶液 (GSB 04-2077-2007)，制得浓度为 0.1、1、5、10、15 和 20 $\mu\text{g/L}$ 的校准标样。在优化的仪器条件下绘制校准曲线，结果见图 3。计算出仪器检测限为 0.009884 $\mu\text{g/L}$ ，然后按最大稀释倍数（由 0.2 g 配制为 50 mL 溶液）计算，方法检测限 (MDL) 为 2.47 $\mu\text{g/kg}$ ，且方法定量限 LOQ（3 倍 MDL）为 7.41 $\mu\text{g/kg}$ ，优于 GB5009.267-2020 中的检测限和定量限要求（分别为 10 $\mu\text{g/kg}$ 和 30 $\mu\text{g/kg}$ ）。

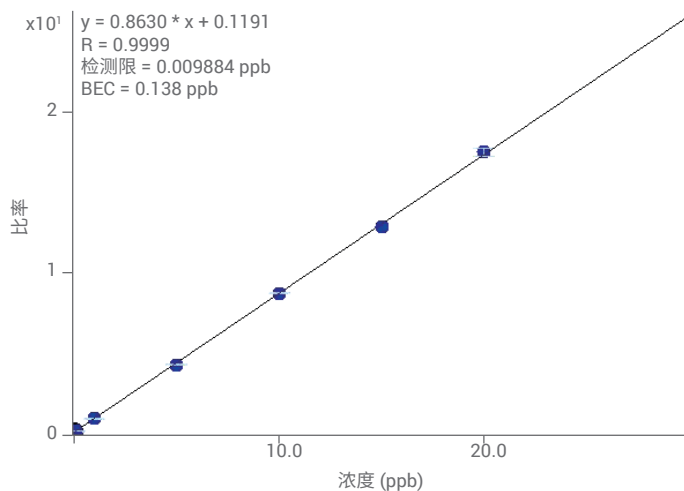


图 3. 碘元素校准曲线

样品分析结果

按照上述样品前处理过程对 8 个品牌的婴幼儿奶粉样品进行处理。对于品牌-8 奶粉，分别称取 0.2370 g、0.5044 g 和 0.9861 g，制得三份不同浓度的分析溶液；采用优化后的分析方法进行测量，结果见表 1；各个品牌奶粉中的碘含量都在 GB17025-2010 标准要求范围内 (2.5–14.0 µg/100 kJ)。不同称样量的同一品牌的样品的结果吻合较好，表明该方法具有良好的适用性，可以根据样品中碘的含量调整最小称样量。在线内标法通入 20% 乙醇 + 0.1% TMAH 内标溶液，内标波动在 ±10% 范围内，说明方法可以耐受住不同含量有机物的影响，稳定性较好。

表 1. 样品分析结果

样品名称	总稀释	¹²⁷ I		¹²⁵ Te (内标)
		样品含量 (µg/kg)	测量浓度 (µg/L)	内标回收率 (%)
品牌-1	227.3	833.4	3.67	97.4
品牌-2	248.3	1234.4	4.97	97.7
品牌-2	101.3	1157.1	11.42	105.1
品牌-3	248.3	714.8	2.88	97.7
品牌-4	216.0	1627.3	7.53	102.1
品牌-5	178.3	879.9	4.93	101.1
品牌-6	177.1	1801.5	10.18	102.5
品牌-7	161.0	779.4	4.84	101.1
品牌-8	233.5	863.2	3.70	104.8
品牌-8	99.1	871.9	8.80	104.1
品牌-8	50.7	878.8	17.33	106.3

分析奶粉有证标准物质 NIST 8435、NIST 1549、NIST 1849a，其中 NIST 1849a 称取了两份不同重量和样品一起制备后进行分析，同时对品牌-8 奶粉进行加标回收率测试，结果见表 2。从表中的结果可以看出，NIST 标物回收率和品牌-8 奶粉加标回收率都在 ±10% 以内，表明该方法具有优异的准确度。

表 2. 分析结果准确度实验

样品名称	参考值 (µg/kg)	测量值 (µg/kg)	回收率 (%)
NIST 8435	2300	2392.2	104.0
NIST 1549	3380	3245.0	96.0
NIST 1849a	1290	1203.9	93.3
NIST 1849a	1290	1266.0	98.1
品牌-8 加标	2027	2001.8	98.8

结论

使用 Agilent 7850 ICP-MS 按照国标 GB 5009.267-2020 方法分析了婴幼儿奶粉中的碘元素。借助仪器的氦气碰撞模式和自动调谐功能，可简化方法开发。ORS⁴ 第四代八极杆碰撞反应池可最大程度提高氦气模式元素的灵敏度^[8-9]，该方法的碘元素检测限达到 2.47 µg/kg，优于国标 10 µg/kg 的要求。NIST 奶粉标准物质和实际样品的加标回收率在 90%–110% 内，证明本方法具有良好的准确度。对不同品牌的奶粉样品中的碘含量进行分析，结果全部合格。同时在国标 0.2–1.0 g 范围内验证了不同称样量对分析的影响，结果表明，同一个品牌样品在不同称样量下得到的结果非常吻合。分析过程中内标回收率在 ±10% 范围内，漂移较小，说明 7850 ICP-MS 仪器稳定性良好。综上所述，本文所述的方法适用于定量分析婴幼儿配方奶粉中的碘元素。

参考文献

1. GB10765-2010 食品安全国家标准 婴儿配方食品
2. GB10767-2010 食品安全国家标准 较大婴儿和幼儿配方食品
3. US FDA, e Code of Federal Regulations (CFR) Title 21 Infant Formula
4. Commission Delegated Regulation (EU) 2016/127 supplementing Regulation (EU) No 609/2013, Official Journal of the European Union (2016)
5. AOAC 2012.15 Total Iodine in Infant Formula and Adult/ Pediatric Nutritional Formula Using Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry
6. BS ISO 20647 Infant formula and adult nutritionals Determination of total iodine-Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)
7. 徐进力, 邢夏, 唐瑞玲等. 乙醇增敏 电感耦合等离子体质谱法测定地球化学样品中的碲. 分析试验室, 2018 (10): 1216-12205
8. 使用安捷伦 ORS⁴ 碰撞反应池的增强氦气碰撞模式. 安捷伦宣传单页, 出版号 5994-1171ZHCN, 2020
9. 八极杆碰撞/反应池和氦气模式. 安捷伦宣传单页, 出版号 5994-1172ZHCN, 2020

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn



微信搜一搜

Q 安捷伦视界

www.agilent.com

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本文中的信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2021
2021 年 4 月 3 日，中国出版
5994-3231ZHCN