

新国标新方案——SUPEC 7000 型 ICP-MS

高效测定奶粉中碘元素

前言

自 20 世纪中后期以来，我国各地区均有不同程度的碘缺乏病流行，1994 年《全面防治碘缺乏条例》颁布后，食盐加碘的措施使我国逐渐消除了缺碘危害。但随着人民生活水平日益提高，对含碘量高的海产品摄入显著提升，部分地区却出现碘过量危害，2009 年世界卫生组织发出警告，中国已属于碘导致的甲状腺功能亢进风险地区。而人体中碘主要来源于食品，准确测定食品中碘对于食品安全和人体健康具有十分重要的意义。

电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）因灵敏度高、动态线性范围宽、可多元素同时分析和稳定性好等特点，逐渐成为食品实验室元素分析的首选仪器。2020 年 9 月发布的新国标 GB 5009.267-2020 规定了食品中碘测定的第一法为电感耦合等离子质谱法（ICP-MS 法），相比于老国标 GB 5009.267-2016 中所规定的气相色谱法，ICP-MS 法无疑更简便易行、精确高效。

本文就以谱育科技 SUPEC-7000 型 ICP-MS 为例，提供一种测定奶粉中碘元素的新方案。

实验部分

仪器

表 1 电感耦合等离子质谱仪测试参数



仪器型号	SUPEC 7000	RF 功率/W	1550
雾化气 (L/min)	1.28	辅助气 (L/min)	1.02
He 碰撞气 (L/min)	1.55	提取透镜 (V)	-134.00

六级杆 (V)	-12.70	聚焦透镜 (V)	15.10
四极杆 (V)	-2.18	模拟电压 (V)	-1220
计数电压 (V)	1200	横向 (mm)	0.18
纵向 (mm)	-0.54	深度 (mm)	3.70
雾化器	0.4 ml/min	雾化室	石英旋流
采样、截取锥	标配镍锥	进样管径 (mm)	0.51
内标管径 (mm)	0.19	蠕动泵速 (r/min)	15

表 2 采集参数

元素	驻留时间 (ms)	通道数	间隔	分辨率
¹²⁷ I	50	3	0.02	标准
¹²⁵ Te	50	3	0.02	标准

试剂及标准溶液

超纯水 (电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$, 25°C); 四甲基氢氧化铵 (TMAH, 25%质量分数); 碘标准溶液 (1000 $\mu\text{g/mL}$, 北京有色金属); 碲标准溶液 (1000 $\mu\text{g/mL}$, 北京有色金属)。

样品前处理

- (1) 配制 5% 的 TMAH 溶液作为提取剂, 准确称量 0.2 g (精确到 0.001 g) 奶粉于 5 mL 提取剂中, 涡旋充分混匀, 置于 80°C 恒温干燥箱中提取 3 h;
- (2) 取出后冷却至室温, 用超纯水定容至 50 mL;
- (3) 5000 r/min 离心 10 min 后再用 $0.45 \mu\text{m}$ 的滤膜过滤, 得澄清溶液, 可直接进样测试。

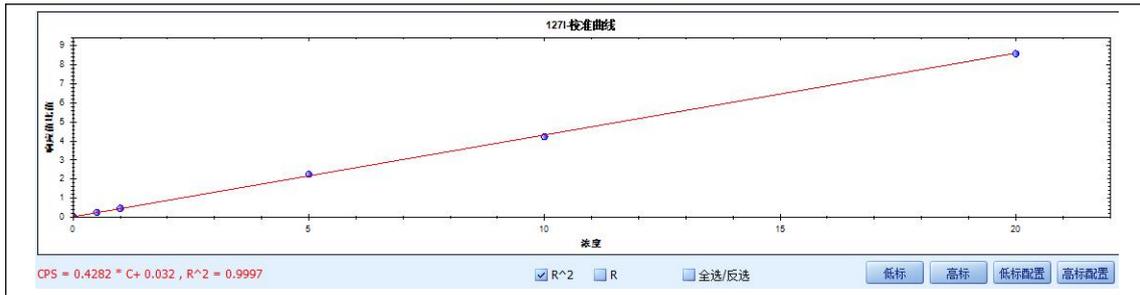
结果和讨论

标准曲线

在氦气碰撞模式下, SUPEC 7000 能有效消除复杂基体的干扰。在碘浓度 $0.5\sim 20.0 \mu\text{g/L}$ 的范围内, 线性拟合的 R^2 值大于 0.999。

表 3 标准曲线与内标信息

溶液	元素	稀释溶液	浓度 ($\mu\text{g/L}$)
标准曲线溶液	I	0.5% 的 TMAH 溶液	0、0.5、1.0、5.0、10.0、20.0
内标溶液	Te	0.5% 的 TMAH 溶液	50.0



检出限

以空白试样分析 11 次所得标准偏差的 3 倍作为检出限, 可得检出限为 0.0024 $\mu\text{g/L}$, 以 0.2 g 取样量计算, 本方法的检出限为 0.0006 mg/kg, 远低于国标规定的 0.01 mg/kg。

表 4 检出限测定结果

空白试样	测定值 ($\mu\text{g/L}$)
#1	0.009729
#2	0.007799
#3	0.009251
#4	0.007654
#5	0.008167
#6	0.007762
#7	0.009583
#8	0.008561
#9	0.008054
#10	0.007712
#11	0.007612
SD	0.0008052
检出限 (3*SD)	0.0024

测定结果

以 GBW10017a (GSB-8a) 奶粉标准品作为参考来验证方法准确度, 测定值与参考值能很好地吻合, 证明分析结果具有较高的准确度。另外, 选取了 3 个不同品牌的商品奶粉进行分析, 测定结果显示, 3 个品牌奶粉的碘含量都符合国标 GB 10765 和 GB 10767 的规定。

表 5 奶粉标准品及商品奶粉的测定结果

样品	碘测定值 (mg/kg)	参考值 (mg/kg)	国标要求
GBW10017a (GSB-8a)	2.650	2.6 ± 0.9	-
品牌 1	1.697	-	合格*
品牌 2	2.132	-	合格*
品牌 3	1.218	-	合格*

注：*符合 GB 10765 和 GB 10767 的规定。

加标回收率

对 3 个品牌的商品奶粉进行了加标实验，加标浓度为 5 µg/L，其加标回收率均在 94%~98%之间，进一步说明了分析结果具有较好的准确度。

表 6 商品奶粉加标回收率

样品	*测定浓度 (µg/L)	*加标后测定浓度 (µg/L)	加标浓度 (µg/L)	加标回收率
品牌 1	7.000	11.884	5	97.70%
品牌 2	8.860	13.742	5	97.65%
品牌 3	5.004	9.713	5	94.19%

注：*为样品前处理后的直接测定值，未换算为样品中实际碘含量，为了便于计算加标回收率。

平行性

对 GSB-8a 奶粉标品和 3 个不同品牌的奶粉分别采取 3 个平行样进行相同的前处理后上机测试，结果显示平行样间的 RSD 均小于 3%，证明此方法具有较好的平行性。

表 7 样品平行性测试

样品	平行样	碘测定值 (mg/kg)
GBW10017a (GSB-8a)	-1	2.622
	-2	2.651
	-3	2.677
	平均值	2.650
	RSD	1.04%
品牌 1	-1	1.692
	-2	1.711

	-3	1.689
	平均值	1.697
	RSD	0.72%
品牌 2	-1	2.123
	-2	2.077
	-3	2.195
	平均值	2.132
	RSD	2.80%
品牌 3	-1	1.236
	-2	1.195
	-3	1.223
	平均值	1.218
	RSD	1.73%

精密度

采用 3 种品牌商品奶粉的 1 号平行样，分别独立测试 7 次，计算 7 次测试结果的 RSD 值均小于 1%，证明仪器具有非常好的精密度。

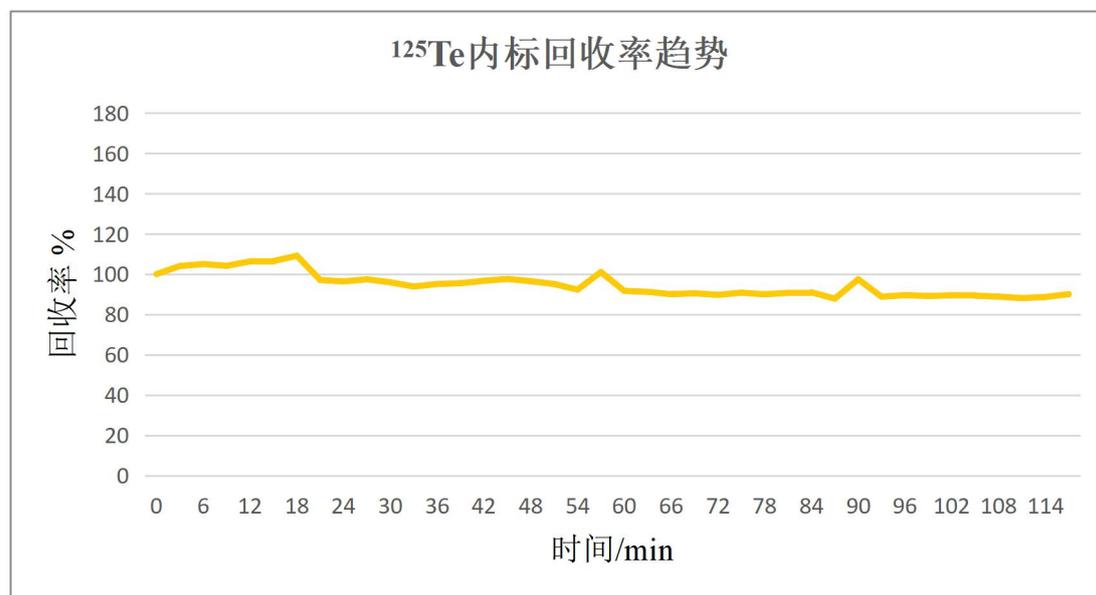
表 8 精密度测试

样品	测试次数	碘测定值 (mg/kg)	样品	测试次数	碘测定值 (mg/kg)	样品	测试次数	碘测定值 (mg/kg)
品牌 1-1	#1	1.728	品牌 2-1	#1	2.179	品牌 3-1	#1	1.240
	#2	1.715		#2	2.170		#2	1.223
	#3	1.692		#3	2.171		#3	1.227
	#4	1.696		#4	2.166		#4	1.223
	#5	1.696		#5	2.163		#5	1.234
	#6	1.695		#6	2.159		#6	1.230
	#7	1.705		#7	2.126		#7	1.229
	RSD	0.78%		RSD	0.79%		RSD	0.49%

内标稳定性

在总时长约为 2 h 的长期测试中，对于不同基体的奶粉样品，内标回收率始终保持在 87%~109%之间，证明仪器具有良好的内标稳定性。

图 1 内标稳定性趋势



结论

用电感耦合等离子质谱法测定奶粉中的碘含量存在一定的难度。首先，碘元素容易在进样系统中残留，具有较强的记忆效应。在此方法中，我们可以通过使用 0.25% 的 TMAH 溶液清洗进样系统，并在软件手动调谐模式下监测碘元素的响应值来判断是否清洗干净。经测试，进样 20 ppb 浓度的碘样品后，仅需约 2 分钟便能将进样系统中残留的碘元素清洗干净，非常便捷。其次，不同于常见的 ICP-MS 检测所采用的酸性进样体系，此次新国标采用了 0.5% 的 TMAH 的碱性进样体系，并且奶粉样品提取液具有较高的基体含量，这对 ICP-MS 的耐碱性及高基体耐受性提出了较高要求。针对这种情况，常规手段是开启在线氦气稀释系统来降低基体浓度。但此次实验中，在不开启在线氦气稀释系统的条件下，SUPEC 7000 依然展现出非常好的耐碱性和基体耐受性，在长时间分析中内标稳定性和仪器精密度得以很好地维持。另外，从上述测试结果来看，SUPEC 7000 型 ICP-MS 在分析奶粉样品过程中展现出了较好的准确度、平行性和精密度，且该测试方法简便易行，真实可靠。我们有理由相信，SUPEC 7000 完全能胜任新国标 GB 5009.267-2020 所规定的对食品中碘元素的测试要求。