

ICP-OES法测定婴幼儿配方奶粉中钼的方法研究

杨俊, 李金蔓, 陈树娣, 汤璐, 郑燕燕, 张奇

(深圳市计量质量检测研究院 食品检测所, 广东 深圳 518109)

摘要: 建立电感耦合等离子体发射光谱法测定婴幼儿配方奶粉中的钼含量。此方法用微波消解法处理婴幼儿配方奶粉样品, 然后运用电感耦合等离子体发射光谱法分析样品, 同时探讨最佳消解奶粉样品和分析样品的条件。微波消解-电感耦合等离子体光谱法测定婴幼儿配方奶粉中的钼, 方法在 0~0.500 mg/L 范围内线性关系良好(0.999 9), 检出限可以达到 0.048 mg/kg, 6 次奶粉样品测定结果的相对标准偏差小于 3%; 在加标量为 0.2、1.0、2.0 mg/kg 3 种梯度浓度下, 回收率在 96.6%~102% 之间; 标准参考物质的分析结果也在证书值范围内。该方法使用试剂少, 空白值低, 具有良好的精密度和准确度, 适用于婴幼儿配方奶粉中钼的测定。

关键词: 婴幼儿配方奶粉; 钼; 微波消解; 电感耦合等离子体发射光谱仪

Determination of Mo Elements Contents in Infant Formula Milk Powder by Inductively Coupled Plasma-optical Emission Pectrometry

YANG Jun, LI Jin-man, CHEN Shu-di, TANG Lu, ZHENG Yan-yan, ZHANG Qi

(Food Institute, Shenzhen Academy of Metrology and Quality Inspection, Shenzhen 518109, Guangdong, China)

Abstract: To establish a method of determination of molybdenum contents in the infant formula milk powder by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES). Microwave digestion was applied to treatment of the infant formula milk powder, and then samples were analyzed by ICP-OES. Meanwhile, the optimum conditions of digesting and analyzing samples were chosen. Microwave digestion-icp-oes method to determine molybdenum contents of the infant formula milk powder, the calibration curve showed good linearity in the range of 0~0.500 mg/L with linear coefficient of 0.999 9, the detection limit was 0.048 mg/kg, relative standard deviation of the method was below 3%, the average spike recoveries at three different replicates of 0.2, 1.0 and 2.0 mg/kg varied from 96.6% to 102% with high accuracy, and the result of analyzing standard material was in the range of certificate value. This method has good precision and accuracy, digestion thoroughly, and less reagents, blank low, improve the method of detection limit, which applicable to the determination of molybdenum in infant formula milk powder.

Key words: infant formula milk powder; molybdenum; microwave digestion; inductively coupled plasma optical emission spectrometer

钼是一种人体必需的微量元素, 在众多的生理活动中起重要作用。钼的生理功能在于通过各种钼酶的

活性来实现^[1-6]。钼与人体健康的关系密切, 膳食中必须保证适量的钼来满足人体的需要^[7-8]。因此, 膳食中钼的含量直接影响人体钼的摄取和机体健康。婴幼儿配方奶粉是给婴幼儿服用的液态或经再加工形成的粉末状奶, 是人乳的代用品。除了人乳之外, 婴幼儿配方奶粉是婴幼儿营养物质的主要来源, 其中钼的含量

基金项目: 深圳市科技研发资金基础研究项目资助课题(JCYJ2014 0905102930343)

作者简介: 杨俊(1976—), 男(汉), 副主任技师, 硕士, 主要从事食品理化检验及研究工作。

与婴幼儿生长发育关系密切^[9-10]。如果奶粉中钼含量不足可能导致婴幼儿生长发育迟缓,钼含量超标也会给婴幼儿带来健康风险。然而有关婴幼儿配方奶粉中微量元素钼的含量的研究却鲜有报道,现行国家标准和其他各级标准中也无食品中钼的标准检测方法,不利于婴幼儿微量元素钼的含量监测及评估。

目前文献中对钼的测定方法的研究对象主要集中在矿石,测定方法有分光光度法、电化学分析法、X射线荧光光谱法、原子吸收光谱法等^[2,11-16]。针对食品中钼的研究相对较少,文献报道婴幼儿配方奶粉中钼的检测方法主要有分光光度法和石墨炉原子吸收法^[17],电感耦合等离子体发射光谱法和质谱法鲜有报道。本研究旨在建立微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定婴幼儿配方奶粉中钼的方法,实现钼的快速、准确测定,为我国食品中钼含量的监测提供有力的分析手段,同时也为婴幼儿配方食品中钼的标准方法的建立提供技术支撑。通过对不同标准物质的测定及加标回收试验,取得满意的结果。

1 材料与方法

1.1 主要仪器

6300 series 电感耦合等离子体发射光谱仪:Thermo,美国;Mars 6 微波消解仪:CEM,美国;Milli-Q 超纯水机:Millipore,美国。

1.2 样品和试剂

婴幼儿配方奶粉:国家奶粉标准物质(GSB-8,中国计量科学研究院);国际奶粉标准物质(SRM 1849A,美国国家标准局);钼标准溶液:国家标准物质研究中心提供,浓度为 100 mg/L;30 %过氧化氢:AR,西陇化工股份有限公司;硝酸:GR,德国默克股份两合公司;盐酸:GR,广州化学试剂厂;所有用水均为水处理系统处理获得的超纯水(电阻率 $\geq 18.20 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

试验中所涉及到的仪器配件均为原厂原装,使用的气体均满足试验要求。

1.3 样品前处理

每份样品称取两份平行样,称重约 0.5 g(精确到 0.000 1 g)样品于微波消解罐中,加入 5 mL 硝酸,密闭罐体后放入消解仪内消解;在微波冷却期的最后,将消解罐取出,慢慢旋开盖子以释放压力。然后再往容器中加入 2 mL 过氧化氢,重新密闭罐体进行第二次消解。消解完毕后,冷却降温,取出消解罐放置电热板上赶酸至近干并无黄烟冒出,此时样液应呈无色或淡黄色,然后用少量蒸馏水冲洗罐盖,并将溶液转移至 10 mL 样品瓶中,加蒸馏水稀释至刻度,摇匀备用,同法制备试剂空白。微波消解工作参数见表 1。

表 1 微波消解工作参数

Table 1 Parameters of microwave digestion

设定参数	升温时间/ min	持续时间/ min	温度/℃	冷却时间/ min
硝酸(一)	20	20	190	20
过氧化氢(二)	15	15	180	20

1.4 工作曲线

吸取钼标准使用液,用含 1 %的盐酸稀释至 0、0.005 00、0.010 0、0.050 0、0.100、0.500 mg/L 的标准系列,标准曲线线性相关系数均在 0.999 8 以上。

2 结果分析

2.1 消解体系的选择

在消解体系中常用 HNO_3 、 H_2SO_4 、 HClO_4 、 HF 、 H_2O_2 等单一或混合体系进行,其中 HNO_3 具有强氧化性能,应用也比较广泛; HF 适用于含硅样品的分解,但损害玻璃或石英制成的容器和部件等; H_3PO_4 、 HClO_4 等高沸点和易爆试剂不易单独使用。 H_2O_2 一般与其他酸混合使用,促进有机物的彻底消解, H_2O_2 也不会引入新的干扰,而且可减少氮氧化物的生成。本试验比较了硝酸和高氯酸、硝酸和双氧水消解体系对消解效果的影响,发现仅用硝酸和双氧水即能将样品完全消解至澄清溶液,奶粉基质比较复杂,有机物含量高,在消解过程中,有机物会产生大量的气体,显著增加罐内的压力,如果消解步骤太少,消解罐内压力变化过快,容易导致漏气从而影响测定的准确性。通过试验发现采用第一步中使用 5 mL HNO_3 ,第二步中使用 2 mL H_2O_2 对样品进行消解,这样的分步消解法比同时添加二种溶剂的一步消解更彻底,并且样液空白低,酸度不会对炬管造成腐蚀,适宜 ICP-OES 测定。同时当消解功率为 800 W,升温方式为梯度升温时,样品消解完全,溶液澄清透明,并且该操作条件下,消解过程安全,不易出现漏酸爆罐等现象。

2.2 仪器工作条件的选择

2.2.1 仪器参数的优化

在样品分析之前,对 ICP-OES 中的射频功率、雾化器气体流量、蠕动泵转速等工作参数在一定范围内进行优化。射频功率选择 750、950、1 150、1 350 W,雾化器气体流量为 0.25、0.50、0.75、1.0 L/min,蠕动泵转速为 25、35、50、75 r/min,辅助气流量为 0.25、0.50、0.75、1.0 L/min。通过对不同水平条件下所得结果的信噪比、谱线强度、雾化效率、信号稳定性等方面进行综合考察,得到 ICP-OES 测定钼的最优工作条件为:射频功率 1 150 W,雾化器气体流速 0.5 L/min,辅助气流

量 0.5 L/min,分析泵速 35 r/min,冲洗泵速 50 r/min,泵稳定时间 5 s,样品冲洗时间 30 s。其中所用仪器的观测方式有 3 种,分别为水平观测、垂直观测及自动观测。垂直观测及自动观测的分析线强度低水平观测 1 个数量级,故采用水平观测方式。

2.2.2 分析谱线的选择

分析谱线的选择在 ICP-OES 分析中也是非常重要的。在分析方法中,钼的分析谱线一共有 9 条,经过样品溶液的多次扫描,比较了图谱、背景轮廓,本试验选择了仪器推荐的被测元素的第一灵敏线 Mo 202.03 nm,其背景校正设置在谱线的左右两侧,谱线信号强度适中、峰形较好、元素干扰少、背景低,比较适合作为钼元素的分析谱线。

2.3 线性方程、相关系数、检出限

依照 1.4 节方法配制标准工作溶液,以各元素质量浓度为横坐标,各元素与内标计数值的比值为纵坐标,绘制标准曲线。连续测定 11 个空白溶液,计算其标准偏差(自由度为 10),以 3 倍空白的标准偏差所对应的质量浓度值为方法的检出限,分析结果见表 2。

表 2 线性方程,相关系数检出限

Table 2 The linear equation, correlation coefficient and detection limit for molybdenum

线性方程	相关系数	方法检出限/(mg/kg)
$Y=517.33X+1.392\ 3$	0.999 9	0.048

2.4 分析方法的精密度

准确称取国家奶粉标准物质(GSB-8) 0.5 g(精确到 0.000 1 g)置于消解罐中,分别加入 3 个梯度浓度的标准溶液进行加标回收试验,其余步骤按本试验方法进行处理和分析,最后计算其加标回收率和相对标准偏差(RSD),同时做样品空白,结果见表 3 和表 4。

表 3 加标回收结果

Table 3 The recovery test of methods

分析物	奶粉原样/(mg/kg)	加入量/(mg/kg)	测定值/(mg/kg)	回收率/%
1	0.191	0.2	0.385	97.0
		1.0	1.159	96.8
		2.0	2.184	99.6
2	0.199	0.2	0.402	102
		1.0	1.165	96.6
		2.0	2.225	101
3	0.195	0.2	0.393	99.0
		1.0	1.170	97.5
		2.0	2.242	102

表 4 方法精密度试验

Table 4 The precision test of methods

分析物	测定值/(mg/kg)	RSD/%
1	0.192	1.44
2	0.197	
3	0.194	
4	0.189	
5	0.192	
6	0.195	

由表 3 和 4 可以看出,该方法多梯度浓度下回收率接近 100 %,6 次奶粉样品测定结果的相对标准偏差小于 3 %。

2.5 分析方法的准确度

使用该方法对国家奶粉标准物质(GSB-8)和国际奶粉标准物质(SRM 1849A)进行测定,结果见表 5。

表 5 标准物质检测结果

Table 5 Elements analytical results of standard reference material and samples

标准物质名称	标准物质证书值/(mg/kg)	平行样序号	测定值/(mg/kg)
国家奶粉标准物质(GSB8)	0.28±0.03	1	0.270
		2	0.275
		3	0.284
国际奶粉标准物质(SRM1849A)	1.707±0.040	1	1.672
		2	1.698
		3	1.711

由表 5 可以看出,钼测试值在均在证书值的范围内,表明所建立的方法准确可靠。

3 小结

微波消解—电感耦合等离子体光谱法测定婴幼儿配方奶粉中的钼,方法在 0~0.500 mg/L 范围内线性关系良好($r>0.999\ 9$),检出限可以达到 0.048 mg/kg;在加标量 0.2、1.0、2.0 mg/kg 3 种梯度浓度下,回收率在 96.6 %~102 %之间;6 次奶粉样品测定结果的相对标准偏差小于 3 %,标准参考物质的分析结果在证书值范围内。该方法使用试剂少,空白值低,具有良好的精密度和准确度,适用于婴幼儿配方奶粉中钼的测定。

参考文献:

- [1] 杨克敏,张天宝. 微量元素与健康[M]. 北京:科学出版社,2003: 145-146
- [2] 王夔. 生命科学中的微量元素[M]. 北京:中国计量出版社,1991:

- 89-90
- [3] 王佳炜,程楠,王训.微量元素钼的生理作用及其对机体功能的影响研究进展[J].医学综述,2013, 19(19):3460-3463
- [4] Hille R. The mononuclear molybdenum enzymes[J]. Chem Rev, 1996, 96(7):2757-2816
- [5] Mendel RR, Hansch R. Molybdoenzymes and molybdenum cofactor in plants[J]. J Exp Bot, 2002, 53(375):1689-1698
- [6] Mendel RR. Cell biology of molybdenum[J]. Biofactors, 2009, 35(5): 429-434
- [7] 郑艺梅,胡承孝. 食物中的钼与人体健康[J]. 广东微量元素科学, 2005,12(8):1-4
- [8] 胡相红. 微量元素钼与人类健康[J].现代预防医学, 2001, 28(3): 353-355
- [9] 马福荣,贾乐,杨凤苓,等.富集微量元素钼的研究及在微生物中的应用[J]. 生物技术通报,2008,22(5):54-56
- [10] 王英,康龙丽,李洞.婴儿配方奶粉中的元素含量[J].国外医学医学地理分册, 2004, 25(4):172-174
- [11] 邢楠楠. 分光光度法测定不同钼矿样品及矿渣中钼的含量[J].黄
山学院学报, 2011, 13(3): 36-38
- [12] AMBAT P, AYYANN C. Optimizing medium constituents and fer-
mentation conditions for citric acid production from palmyra jaggery
using response surface method[J]. World Journal of Microbiology
and Biotechnology, 2001,18(17):331-335
- [13] 药璐, 闵伟红, 姜铁民. 添加干酪乳杆菌的益生菌酸乳生产工艺
条件的优化[J]. 食品工业科技, 2013, 34(6): 251-256
- [14] 郝海玲,陶建中,马跃龙,等. 分光光度法同时测定鬼针草中锗和
钼的含量[J]. 广东微量元素科学, 2005,12(10): 49-53
- [15] 陈忠书,金绍祥. 硫氰酸盐光度法快速测定铅锌矿中钼[J]. 矿产
与地质, 2007, 21(3): 381-382
- [16] 赵明宇. 应用石墨炉原子吸收分光光度法检测水中钼[J]. 内蒙
古科技与经济, 2011,235(9): 97-98
- [17] 夏行昊,姜毓君,单艺. 石墨炉原子吸收光谱法测定婴幼儿食品
及乳品中钼[J]. 中国乳品工业,2014,42(5): 58-59,64

收稿日期:2015-01-27

(上接第 55 页)

汁兼用的品种。自来圆和诏安橄榄两个橄榄品种各项
制汁指标均没有显著的优势。

参考文献:

- [1] Wen L R, Lin S, Zhu Q Q, et al. Analysis of Chinese Olive Cultivars
Difference by the Structural Characteristics of Oligosaccharides[J].
Food Analytical Methods, 2015, 6(6): 1529-1536
- [2] 钟明,甘廉生. 坡地橄榄矮化早结栽培技术研究[J]. 中国南方果
树,2003, 32(5):40-42
- [3] 常强,苏明华,陈清西. 橄榄化学成分与药理活性研究进展[J]. 热
带作物学报,2013, 34(8): 1610-1616
- [4] 林健. 橄榄总黄酮的提取及其对大鼠脑缺血再灌注损伤的保护
作用的研究[D]. 福州: 福建医科大学, 2008: 47-59
- [5] 袁亚宏,王周利,李彩霞,等. 鲜榨苹果汁的理化特性和感官品质
相关性[J]. 食品科学,2012,33(19): 1-5
- [6] 林玉芬. 福建橄榄若干功能成分和品质相关指标的研究[D]. 福
州: 福建农林大学, 2012: 1-3
- [7] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准
化管理委员会. GB/T12143-2008 饮料通用分析方法[S].北京: 中国
标准出版社: 1-16
- [8] 关军锋. 果品品质研究 [M]. 石家庄: 河北科学技术出版社,2001:
412-414
- [9] Adom K, Sorrells E, Liu H. Phytochemical profiles and antioxidant
activity of wheat varieties[J]. Journal of Agricultural and Food Chem-
istry, 2003, 51(26): 7825-7834
- [10] 罗平. 饮料分析与检验[M]. 北京:中国轻工业出版社,1992: 43-44
- [11] Tian R, Hu H, Yang X, et al. Physical and chemical characteristics
of pear juice and characteristic evaluation for juice processing[J].
Hubei Agricultural Sciences, 2011, 50(9): 1866-1873
- [12] Wang L, Zhu G, Fang W, et al. Studies on quality index of some
characters of juicing peach fruit[J]. Scientia Agriculturae Sinica,
2004, 37(3): 410-415
- [13] 谢姣,王华,马亚琴. 几种柑橘品种制汁适应性评价研究[J]. 食品
科学,2010,31(17):153-157

收稿日期:2016-01-18