iCAP Q ICP-MS 分析奶粉中的重金属元素

王艳萍　荆淼
【赛默飞世尔科技（中国）应用与产品市场部，痕量元素分析】

引言

奶粉是以新鲜牛奶或羊奶为原料，添加适量的维生素、矿物质等，采用物理方法除去乳中几乎全部的水分，加工而成的食品。按照适用的人群范围和类别可划分为普通型奶粉、配方型奶粉和和修养型奶粉。这当中包括全脂、脱脂、速溶、加糖、婴幼儿、牛初乳、免疫、成长、孕妇和特殊配制等奶粉产品。婴幼儿配方乳粉是广大婴幼儿的主要食品，其质量安全直接关系下一代的健康成长，关系亿万家庭的幸福和国家民族的未来，婴幼儿配方食品质量安全工作历年来都受到各部门高度重视，因此严格婴幼儿配方乳粉生产企业许可条件，参照药品管理的措施，提高原辅料把关、生产过程控制、检验检测能力等的要求，全面实施《粉状婴幼儿配方食品良好生产规范》（GB 23790-2010），加强对执行情况的检查审核。根据《食品卫生法》的规定，结合我国婴幼儿健康和正常生长发育所需的营养要求，由卫生部制定了 GB 10765《婴儿配方食品》和 GB 10767《较大婴儿和幼儿配方食品》强制性国家标准，标准中规定了婴幼儿配方食品中原料、矿物质、污染物等方面的要求。

在婴幼儿奶粉检测中，常需分析常量元素 K、Na、Mg、P、Ca, 微量元素 Cu、Mn、Zn 以及痕量元素 As、Se、Hg、Pb。在国家标准中 :K、Na、Mg、Ca、Cu 和 Zn 采用的分析方法是火焰原子吸收法或电感耦合等离子体发射光谱法 [1],Pb 采用石墨炉原子吸收光谱法 [2],As 采用氢化物原子荧光光谱法 [3], 这些方法的缺点 1) 原子吸收和原子荧光法需要一个元素一个元素的分析，速度太慢；2) 方法的干扰较大，经常难以得到准确结果；3) 没有一种方法可同时分析所有这 12 种元素。



本文介绍了具有碰撞反应池的 iCAP Qc ICP-MS，分析速度快且多元素同时测定、线性范围宽、精密度高、准确性好、检出限低、抗干扰能力强。采用 ICP-MS 测定了奶粉消解液中 K、Na、Mg、P、Ca、Cu、Mn、Zn、 As、Se、Hg、Pb 元素，方法简便、快速，准确，完全满足现代测试需求。

ThermoFisher SCIENTIFIC

仪器

- iCAP Q ICPMS （Thermo Scientific）
- 微波消解仪（MILESTON）
- 超纯水机（Thermo Scientific）
- 电子天平（Metler-toledo）
- 20~100 μL、200~1000 μL 微量移液器（Fisher Scientific）

试剂及标准品

- 硝酸（Optima Grade, Fisher Scientific）
- IV-ICPMS-71A 10 μg/mL（Inorganic Venture）
- K、Ca、Na、Mg 1000 μg/mL（Inorganic Venture）
- P 单标 1000 μg/mL（Inorganic Venture）
- Hg 单标 1000 μg/mL（Inorganic Venture）
- 6020ISIS 10 μg/mL（Inorganic Venture）
- IPA HPLC,（Fisher Scientific）

仪器参数

表 1. iCAP Q 运行参数

仪器参数	设置值	仪器参数	设置值
RF 功率（W）	1550	Q Cell 气体（mL/min）	4.0（He）
冷却气（L/min）	14	KED 电压（v）	3
辅助气（L/min）	0.8	采样深度（mm）	5
雾化气（L/min）	1.02	驻留时间（ms）	100

样品制备

准确称取 0.2000 g 奶粉于高压聚四氟乙烯微波消解罐中，加入 6 mL 的浓硝酸，1 mL 双氧水，按照表 2 程序升温，待样品冷却到室温再开启罐体，低温赶酸到 1 mL 左右，定容到 100 mL 后，上机测试。

表 2. 微波消解升温程序

步骤	升温时间 t（min）	功率 E（W）	目标温度 T（℃）	保持时间 Hold（min）
1	3	1500	120	2
2	6	1500	160	30
3	5	1500	185	10
4	5	1500	200	30

标准溶液制备

将 K、Ca、Na、Mg、P 用 1%HNO3 配制成为 1.0、5.0、10.0、50.0 mg/ 标准曲线

将 IV-ICPMS-71A 用 1%HNO_3 配制成为 1.0、5.0、10.0、50.0、100.0 μg/ 标准曲线

将 Hg 单标用 2% 的 HCl 配制成 0.5、1.0、2.0 μg/ 标准曲线

选用 Li6、SC45、Ge73、Y89、Rh103、In115、Bi209 作为内标，用 1%HNO_3 和 5%IPA 混合液配制成浓度为 100 μg/L

结果与讨论

酸浓度的影响

酸度的影响：选择 1%HNO_3 配制 Li6、SC45、Ge73、Y89、Rh103、In115、Bi209 作为内标，采用内差法校正样品。校正曲线采用 1% 的硝酸配制。分别配制 HNO3 浓度为 0%，2%，5%，10% 和 20% 的 50 μg/L（Hg5 μg/L）的溶液，比较酸度对各种元素的影响。

表 3. 硝酸酸度变化对元素的影响

	23Na	24Mg	31P	39K	44Ca	52Cr	55Mn	56Fe
0%HNO_3	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
2%HNO_3	52.7	48.5	46.5	50.8	40.6	48.7	48.8	51.1
5%HNO_3	48.6	49.5	45.1	47.9	35.0	49.0	49.2	51.2
10%HNO_3	51.3	51.3	48.3	51.8	30.5	50.3	49.7	50.6
20%HNO_3	50.9	48.5	57.0	49.7	25.4	47.9	47.5	48.0
	63Cu	66Zn	75As	78Se	111Cd	202Hg	208Pb	
0%HNO_3	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	5.0	50.0	
2%HNO_3	47.6	38.8	43.9	44.2	43.0	4.9	50.4	
5%HNO_3	46.7	32.5	40.4	40.7	38.2	5.0	51.2	
10%HNO_3	45.2	28.0	36.0	35.3	34.7	4.8	52.8	
20%HNO_3	40.5	22.2	27.9	27.5	29.4	4.7	50.9	

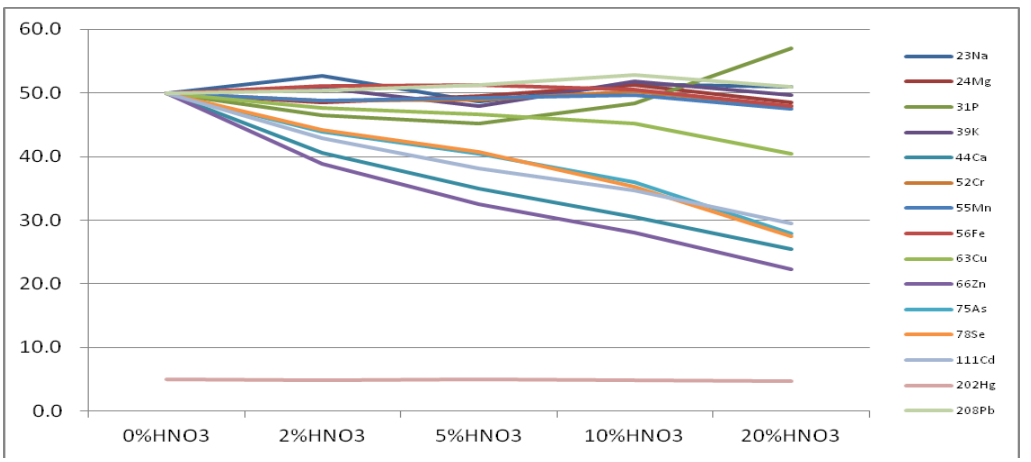


图 1. 硝酸酸度对元素的影响趋势图

以上数据表明 Na、Mg、K、Cr、Mn、Fe、Hg、Pb 对于酸度的变化，测定浓度的变化微小；P 元素由于硝酸中 NOH 的干扰导致测定浓度偏高，并不是一定是酸度带来的影响；Ca、Cu、Zn、As、Se、Cd 随着硝酸酸度的增加，测定的浓度有很明显的下降，表明在测试过程样品的酸度要与标准曲线酸度保持一致。

内标的选择

奶粉包含蛋白质、糖类、脂肪、矿物质和维生素。奶粉绝大部分都是由碳氢化合物组成，微波消解后实际并不是能够完全消解完全，转化为二氧化碳和水，有机物会造成样品和标准之间的基体不匹配。为了保持一直性，在内标中加入 5%IPA，这样既可以基质保持一致性，也可以对一些难电离元素的增加电离效率，尤其 P、As、Se 有明显的效果，提高元素回收率。

测试结果

从市场上选取两种市售婴幼儿奶粉 1#，2#，同时处理 GBW10017、GBW08509a 两种标准物质，按照 样品制备方法，进行微波消解前处理后，上机测试，结果如下表 4：

表 4. 奶粉样品测定结果

	GBW10017（测定值）	GBW10017（标准值）	GBW08509a（测定值）	GBW08509a（标准值）	1#	2#
Na %	0.471	0.47 ± 0.03	0.525	0.515 ± 0.17	0.182	0.246
P %	0.791	0.76 ± 0.03	1.02	1.04 ± 0.03	0.197	0.218
K %	1.23	1.25 ± 0.05	1.66	1.64 ± 0.04	0.471	0.610
Ca %	0.902	0.94 ± 0.03	1.25	1.28 ± 0.02	0.324	0.363
Mg mg/kg	912	960 ± 70	1279	1310 ± 60	441	528
Cr mg/kg	0.356	0.39 ± 0.04	1.12	/	0.120	0.387
Mn mg/kg	0.516	0.51 ± 0.17	0.269	0.29 ± 0.02	0.572	0.847
Fe mg/kg	7.59	7.8 ± 1.3	3.45	3.26 ± 0.2	7.41	6.34
Cu mg/kg	0.551	0.51 ± 0.13	0.348	0.35 ± 0.03	4.97	6.27
Zn mg/kg	31.2	34 ± 2	45.8	47.1 ± 2	30.0	24.9
As mg/kg	0.039	0.031 ± 0.007	0.021	/	0.034	0.026
Se mg/kg	0.10	0.11 ± 0.03	0.17	0.17 ± 0.03	0.122	0.061
Cd μg/kg	2	/	2	/	1	2
Hg μg/kg	1	/	1	/	2	2
Pb mg/kg	0.079	0.07 ± 0.02	0.039	/	0.057	0.100

测定结果表明在奶粉中不论是营养元素 Na、K、Ca、P、Mg 在 KED 碰撞模式下，可以得到很好的测试效果；而微量元素 Cr、Mn、Fe、Cu、Zn、As、Se、Cd、Hg、Pb

结论

本文所建立的微波 ICP-MS 测定奶粉中的营养元素和微量元素的方法。文中介绍了奶粉采用硝酸和双氧水，在高压微波消解罐中 200℃高温高压下，破坏蛋白质、糖类、脂肪等，达到样品完全消解的要求。采用 5%IPA 配制的内标，降低奶粉的有机物基体效应，在一种模式下既准确测定 Na、K、Ca、P、Mg 营养元素，也测定了 Cr、Mn、Fe、Cu、Zn、As、Se、Cd、Hg、Pb 微量元素，提高了样品的测试效率。

参考文献

1.GB10767-1997《婴幼儿配方奶粉及婴幼儿补充谷粉通用技术条件》