

用 IC 与 iCAP Q ICP-MS 联用技术分析母乳及奶粉中的碘离子及碘酸根离子

潘炜娟 荆淼

赛默飞世尔科技（中国）有限公司

引言

碘是人体必需的一种微量元素，碘的作用包括：促进能量代谢，维持基本生命活动；维持脑垂体的生理功能；促进身体和大脑发育。人体内碘元素的匮乏或过量将影响婴幼儿的成长发育及成人甲状腺的正常功能。在脑发育的初级阶段（从怀孕到婴儿出生后两岁），人的神经系统发育必须依赖甲状腺素。如果碘不足，可能导致婴儿的脑发育落后，引起心智反应迟钝，严重的在临床上称为“呆小症”，这个过程是不可逆的，以后即使补充了碘，也不可能恢复正常。而碘元素的过量摄入，也会对人体的健康造成影响，最常见的对甲状腺功能的影响是碘致甲状腺肿和高碘性甲亢。

对于婴幼儿来说，其摄入碘的主要食物之一为母乳或配方食品（包括配方奶粉）。根据美国食品和药品管理局（FDA）的建议，人类每天只须摄取 150 微克的碘，而国际食品法典委员会要求配方奶粉中每 100 千卡至少有 10 微克碘；世卫标准规定婴幼儿每公斤体重每日摄入量为 15 微克。根据我国国家标准《婴幼儿配方奶粉及婴幼儿补充谷物通用技术条件》（GB10767-1997）的规定，每 100 克配方奶粉中含碘为 30 ~ 150 微克。根据《中国居民膳食营养素参考摄入量》提出的膳食碘可耐受最高摄入量（UL），7 岁以下没做设定，7 ~ 18 岁为 800 微克 / 天，18 岁以上为 1000 微克 / 天。膳食碘的可耐受最高摄入量是指，一般人长期、每天从膳食中摄入该数量的碘，不会对身体产生危害。

本文通过有效的提取方式对母乳及奶粉中的碘形态进行提取，然后采用离子色谱与电感耦合等离子体质谱联用技术，建立了一种快速、有效的母乳及配方奶粉中碘形态分析方法。



实验部分

仪器

- iCAP Q ICPMS (Thermo Scientific)
- ICS-1100 离子色谱 (Thermo Scientific)
- 超纯水机 (Thermo Scientific)
- 20~100 μ L、200~1000 μ L 微量移液器 (Fisher Scientific)

试剂及标准品

- 硝酸 (Optima Grade, Fisher Scientific)
- 30% 浓氨水溶液 (Acros Organics)
- 乙腈 (HPLC, Fisher Scientific)
- 碘酸根、碘离子标准溶液：1000 μ g / mL（用去离子水溶解碘酸钾、碘化钾固体后定容）

仪器配置

采用 Thermo Scientific Dionex ICS1100 离子色谱分离，以 Thermo Scientific iCAP Qc ICP-MS 作为高灵敏度元素检测器，检测从 IC 洗脱的碘形态。选用高效能 AG14A 阴离子柱实现碘酸根离子和碘离子的快速、高效分离。



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	驻留时间 (ms)	100
雾化气 (L/min)	1.02	分析质量数	¹²⁷ I

表 2. ICS 1100 离子色谱运行参数

柱子	Dionex IonPac AG 14A(4*50mm)
洗脱	等度
流动相	50mmolNH ₄ NO ₃ , 用氨水溶液调 pH=8.7 左右
流速	1.2mL/min
进样体积	25μL
持续时间	120s

样品和标准溶液制备

准确称取 0.25g 奶粉或 0.5mL 母乳试样，加入 4.5mL 去离子水，涡旋混匀后，加入 250μL 浓氨水溶液，超声 10min，加入 5mL 乙腈，摇 10min，4000rps 离心分离，静置沉淀蛋白，取上清液过 0.22μm 过滤膜，滤液稀释 5 倍后注入离子色谱进行分析。

分别取不同量的碘酸根和碘离子标准溶液，用 0.5%V/V 浓氨水溶液稀释成 0、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10μg/L 混合标准溶液，作工作曲线。

结果与讨论

色谱分离图

如图 1 所示为 5μg/L 碘酸根和碘离子校准溶液色谱分离图，IO₃⁻ 和 I⁻ 相对保留时间分别为：25.2 s、78.7s，总分离时间约为 100s。

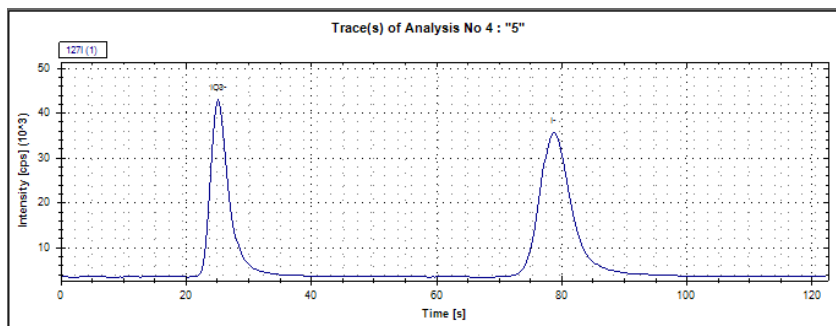


图 1. 5μg/L 碘酸根和碘离子混合校准溶液色谱分离图

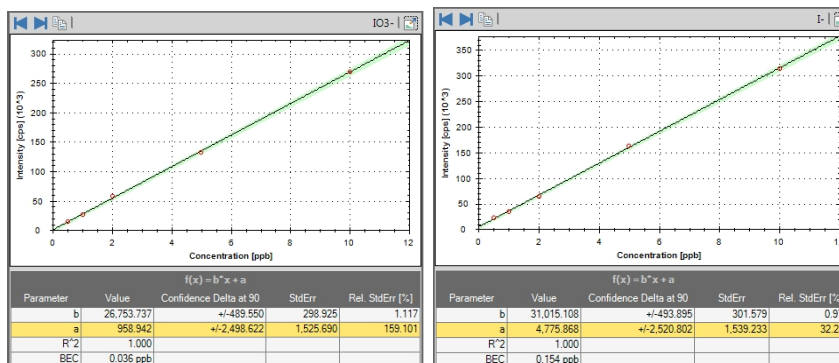


图 2. 碘酸根和碘离子的校准曲线

样品提取

样品提取过程中采用乙腈沉淀奶粉中的蛋白，实验发现受样品基质的影响，碘酸根离子较易转化成碘离子，提取时加入适量氨水溶液能防止碘酸根的转化。图3为不同氨水加入量对碘酸根离子提取的影响，最终选择0.50%V/V氨水加入量进行匹配。

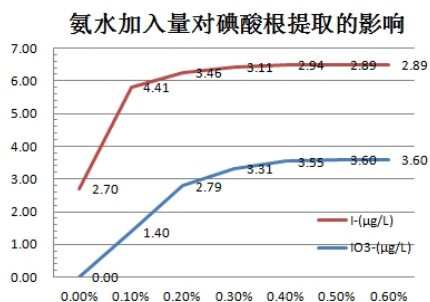


图3. 氨水加入量对碘酸根离子提取的影响

测试结果

1. 碘酸根和碘离子的检出限

逐级稀释混合标准溶液，如图4所示为0.2µg/L混合标准溶液色谱图，以各形态峰附近基线处三倍信噪比峰高(N*3=1200counts)对应浓度作为检出限，溶液中碘酸根和碘离子的检出限分别为：0.15µg/L、0.11µg/L。

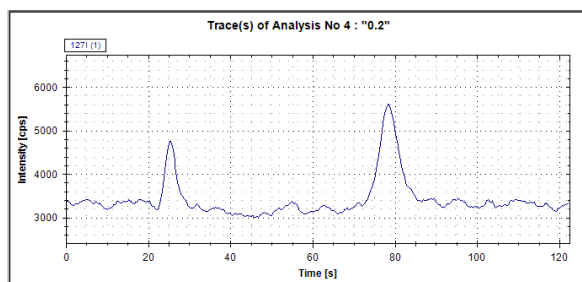


图4. 0.2µg/L 标准溶液色谱图

2. 重复性

分别对某奶粉加标试样重复测试三次，均能得到较好的重复性。如图5所示，给出了三次测试的色谱重叠图及积分值。

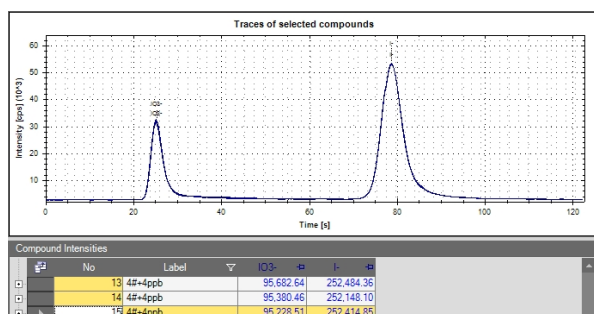


图5. 样品三次测试色谱重叠图及积分值

3. 样品中碘酸根和碘离子测试结果及回收率

以母乳及不同品牌奶粉为样品，测试结果如表3所示，考察发现，母乳及奶粉中碘主要以碘离子的形式存在，碘酸根离子的均低于检出限。为考察方法的准确性，对上述样品进行加标回收率计算，回收率结果为92%~102%，图6为其中一种奶粉加标后的分离图谱。

表3. 样品中碘酸根、碘离子测试结果及回收率

(mg/kg 或 mg/L)	样品编号	IO₃⁻	I⁻
母乳 1#	1#	ND	0.380
	加标测试值	ND	0.746
	回收率 (%)	/	92
母乳 2#	2#	ND	0.397
	加标测试值	0.374	0.799
	回收率 (%)	94	101
奶粉 1#	1#	ND	1.35
	加标测试值	1.80	3.40
	回收率 (%)	90	102
奶粉 2#	2#	ND	1.27
	加标测试值	1.91	3.21
	回收率 (%)	95	97

备注：ND 为低于方法检出限，未检出

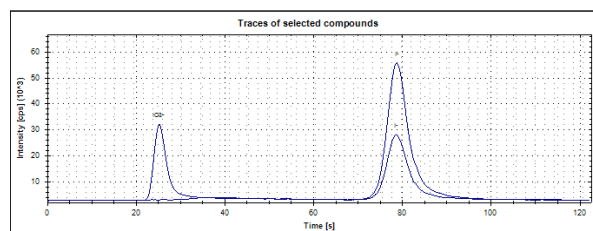


图6. 奶粉样品及其加标分离图谱

结论

本文所建立的 IC-ICP-MS 方法，采用硝酸铵作为流动相，适合后续 ICP-MS 进样，采用 AG14A 柱子进行分离，两种碘形态分离效果好，能在 100s 完成碘酸根及碘离子的快速准确分析，是一种有效可行的母乳及奶粉中碘酸根和碘离子分析方法。

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》。
2. 张萍, 史亚利, 蔡亚歧, 牟世芬, 离子色谱 - 质谱联用测定牛奶中的高氯酸盐、溴酸盐和碘离子。分析测试学报, 2007, Vol.26, No.5:690-693.
3. 奶粉和牛奶中碘、硫氰根的同时测定 - 电导监测和紫外检测, Thermofisher Scientific.
4. Fernandez-Sanchez L, Szpunar J., Speciation analysis for iodine in milk by size-exclusion chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometric detection (SEC-ICP MS). J Anal Atom Spectrom 1999;14:1697-702.
5. Luisa Maria Fernandez-Sanchez, Pilar Bermejo-Barrera, Jose Maria Fraga-Bermudez, Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 2007, 21S1: 10-13.

赛默飞世尔科技（中国）有限公司

免费服务热线：800 810 5118
400 650 5118 (支持手机用户)

ThermoFisher
S C I E N T I F I C