

火焰原子吸收法测定特殊医用配方食品中钾钠的干扰及消除

戴舒春, 宋 俊, 周华生, 成恒嵩

(无锡健特药业有限公司, 江苏无锡 214091)

摘 要:研究了特殊医学用途配方食品中钾钠的测定,发现用火焰原子吸收法测定产生严重干扰,结果偏高,加入 0.15% 消电离剂氯化铯或 0.05% 氯化锶后可予以消除,其测钾线性范围 0.50~3.00 $\mu\text{g/mL}$, 回归方程 $y = 0.0092 + 0.1794x$, 相关系数 $r = 0.9996$, 检测限 0.03 $\mu\text{g/mL}$; 测钠则分别为 0.40~1.40 $\mu\text{g/mL}$, $y = 0.1019 + 0.4592x$, $r = 0.9991$ 和 0.01 $\mu\text{g/mL}$; 重复性好, 钾 RSD 为 4.10%, 钠 3.81%; 回收率高, 钾 94.74%~107.89%, 钠 95.33%~106.66%, 提高了测定的精密度和准确度。

关键词:火焰原子吸收法, 特殊医学用途配方食品, 钾, 钠, 消电离剂

Interference in the determination of potassium and sodium in foods for special medical prescription by flame atomic absorption and elimination

DAI Shu-chun, SONG Jun, ZHOU Hua-sheng, CHENG Heng-song

(Wuxi Giant Pharmaceutical Co., Ltd., Wuxi 214091, China)

Abstract: The studies of determination of potassium and sodium in food for special medical purposes showed that there were serious interferences, and results false increased. The interferences were eliminated by using ionization suppressant such as 0.15% cesium chloride or 0.05% strontium chloride solution. The linear range of potassium and sodium were 0.50~3.00 and 0.40~1.40 $\mu\text{g/mL}$, the linear regression equation of potassium and sodium were $y = 0.0092 + 0.1794x$ and $y = 0.1019 + 0.4592x$, the correlation coefficient of potassium and sodium were $r = 0.9996$ and $r = 0.9991$, the detection limit of potassium and sodium were 0.03 and 0.01 $\mu\text{g/mL}$. This method showed good repeatability, the RSD of potassium and sodium were 4.10% and 3.81%, and high recovery rate potassium and sodium were 94.74% to 107.89% and 95.33% to 106.66%, respectively. This method improved precise and accuracy for the quantitative determination.

Key words: flame atomic absorption spectrometry; food for special medical purposes; potassium; sodium; ionization suppressant

中图分类号: TS207

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2014)09-0303-05

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2014.09.057

钾和钠是人体必需的矿质元素,共同调节细胞与血液之间的容量、渗透压、酸碱平衡,因此对特殊医学用途配方食品来说准确测定尤为重要^[1]。

特殊医学用途配方食品在我国处于刚刚起步的研制阶段,国家食品药品监督管理总局于 2012 年 9 月 5 日发布的征求意见稿中对该类产品的定义、分类、营养成分、含量测定方法均作了明确规定。这类产品是指为了满足进食受限,消化吸收障碍或代谢紊乱等人群每日营养需要,或为了满足每种医学状况或疾病人群对部分营养素或膳食的特殊需要专门加工配制而成的食品。该类产品中钾钠测定规定用 GB5413.21-2010 婴幼儿食品和乳品中钾钠测定的方

法测定^[2]。实验中发现测定值明显高于实际值,产生很大误差,而另一个标准 GB/T5009.91-2003 食品中钾钠测定^[3]又与 GB5413 标准测定方法完全相同,借用亦无济于事,而国内外测定食品中钾钠都用火焰原子吸收法。虽然有文献报道分光光度法和离子选择电极法可以测定钾钠,但这两种方法主要用于单一原料和特殊对象的测定^[4],因此别无选择,只能用国标法测定。通过实验应用消电离剂可以消除这类产品中测定钾钠的干扰,并对其品种、方法、用量、效果均作了较详细的研究,有一定的理论和实用意义,也能保证这类产品的食用安全。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

供试的特殊医学用途配方食品 肾病患者全营养配方食品、肝病患者的全营养配方食品、糖尿病患者的全营养配方食品,该 3 种产品为营养口服液;

收稿日期: 2013-08-07

作者简介: 戴舒春(1982-),男,助理工程师,研究方向:药品、保健食品质量分析与研究。

呼吸系统疾病患者的全营养配方食品,创伤、感染、手术及其他应激患者的全营养配方食品,肿瘤患者的全营养配方食品,该3种产品为口服粉剂,以上产品均为无锡健特药业有限公司研制;钾元素溶液标准品 1000 $\mu\text{g/mL}$, GBW08616, 中国计量科学研究院;钠元素溶液标准品 1000 $\mu\text{g/mL}$, GBW08618, 中国计量科学研究院;氯化铯 Sigma 公司;氯化锶($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硝酸 优级纯, 国药集团化学试剂公司;水 超纯水。

AA-6800 型原子吸收分光光度计 日本岛津; AE-240 型分析天平 瑞士梅特勒; Mars 型密封微波消解炉 美国培安。

1.2 实验方法

1.2.1 标准溶液配制 50 $\mu\text{g/mL}$ 钾标准溶液: 取钾标准溶液原液 5mL 至 100mL 容量瓶中, 用水定容。取该溶液一定量至 50mL 容量瓶中, 分别加入 5% 氯化铯水溶液 1.5mL, 使每瓶氯化铯的浓度为 0.15% 或分别加入 5% 氯化锶水溶液 0.5mL, 使每瓶氯化锶的浓度为 0.05% 配成 0.00、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50、3.00 $\mu\text{g/mL}$ 钾标准系列溶液。20 $\mu\text{g/mL}$ 钠标准溶液: 取钠标准溶液原液 2mL 至 100mL 容量瓶中, 用水定容。取该溶液一定量至 50mL 容量瓶中, 分别加入与钾同样量的氯化铯或氯化锶至标准钠溶液中, 配成 0.00、0.40、0.60、0.80、1.00、1.20、1.40 $\mu\text{g/mL}$ 钠标准系列溶液。

1.2.2 样品处理 精确称取固体样品 0.5g 或液体样品 1g 至微波消解管中, 加 10mL 硝酸充分浸渍, 放入密闭微波消解炉中, 按表 1 加温程序消化, 待炉温降至室温取出, 这时消解液澄清透明。将消解管放入配套的多孔调温蒸发炉中, 调温 150 $^{\circ}\text{C}$ 挥去管中硝酸, 使剩余体积 1~2mL 后取出, 室温后转移至 50mL 容量瓶中, 用水定容为待测样液, 同时做空白试样。

表 1 微波消解条件

Table 1 Microwave digestion conditions

阶段	功率		升温时间 (min)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	保持时间 (min)
	最大	百分比 (%)			
1	400W	100	5	120	3
2	400W	100	6	180	20

1.2.3 火焰原子吸收测定条件 火焰原子吸收测定条件见表 2, 按照此条件可测定钾钠的含量。

表 3 钾钠相互干扰的测定

Table 3 The determination of potassium and sodium mutual interference

钾单独标样		钠单独标样		钾钠混合标样				
含量 ($\mu\text{g/mL}$)	吸光度	含量 ($\mu\text{g/mL}$)	吸光度	含量 ($\mu\text{g/mL}$)	测钾 吸光度	吸光度增加率 (%)	测钠 吸光度	吸光度增加率 (%)
0.00	0.0031	0.00	0.0021	钾 0.00 + 钠 0.00	0.0030	0.00	0.0021	0.00
0.50	0.0390	0.40	0.1247	钾 0.50 + 钠 0.40	0.0417	7.30	0.1521	21.97
1.00	0.0920	0.60	0.1999	钾 1.00 + 钠 0.60	0.1079	12.28	0.2579	29.01
1.50	0.1450	0.80	0.2631	钾 1.50 + 钠 0.80	0.1814	25.10	0.3554	35.08
2.00	0.2565	1.00	0.3460	钾 2.00 + 钠 1.00	0.3463	35.01	0.4923	42.28

表 2 仪器工作条件

Table 2 Instrument conditions

测定元素	灯电流 (mA)	狭缝 (nm)	波长 (nm)	火焰类型	乙炔-空气流量 (L/min)
钾	10	0.5	766.5	空气-乙炔	2.0
钠	12	0.2	589	空气-乙炔	1.8

1.2.4 结果计算

钾或钠含量 ($\text{mg}/100\text{g}$) = $(A_1 - A_0) \times V \times (n/m \times 1000) \times 100$

式中, A_1 - 样品溶液吸光度对应标准品浓度, $\mu\text{g/mL}$; A_0 - 空白样液吸光度对应标准品浓度, $\mu\text{g/mL}$; V - 样品定容体积, mL; n - 样品稀释倍数; m - 样品质量, g。

2 结果与分析

2.1 干扰问题的发现

由于该类产品为营养配方产品, 加入的原料均为 GB 2760-2011 食品添加剂和 GB 14880-2012 食品营养强化剂。加入钾钠的量是可知的, 具体来说, 含钾元素的原料有氯化钾、碘酸钾、柠檬酸钾, 含钠元素的原料有氯化钠、钼酸钠等。针对某种产品来说, 加入量是可以计算的, 但实际测定结果则不然, 测钾时钠对其有干扰, 一般要高出实际结果 7% ~ 30%; 测钠时钾对其干扰更甚, 要高出实际结果 20% ~ 40%, 也就是说, 它们之间有叠加的交叉干扰, 这样就造成实际测定值与加入值不符。具体可从钾钠混合标样吸光度值高于单独钾钠标样吸光度值得到证实, 见表 3。

从表 3 可知, 如果钾钠没有交叉干扰, 那么在测定混合标样时, 其钾钠的吸光度应与钾钠单独的标样吸光度一致, 这样方不会造成测定结果的偏差。而且随着两者之间叠加浓度的增加, 吸光度偏差越高, 误差越大, 钾含量偏高 7.30% ~ 35.01%, 钠含量偏高 21.97% ~ 42.28%, 这与测定产品中钾钠含量偏高幅度相吻合。根据查阅相关文献^[5-6] 和研究, 加入消电离剂可以消除这种干扰, 使测定值符合真实值。

2.2 消电离剂选择、浓度及稳定性

目前市场销售的消电离剂主要有氯化铯和氯化锶。由于钾钠之间的相互干扰随着浓度增加而增加, 故选择标准曲线中钾钠两个最高浓度混合标样, 即钾 3.00 $\mu\text{g/mL}$ + 钠 1.40 $\mu\text{g/mL}$, 加入不同浓度的氯

表4 消电离剂使用浓度的确定

Table 4 The determination of deionization agents concentration

项目	钾与钠混合含量:钾 3.00(μg/mL) + 钠 1.40(μg/mL)				
氯化铯浓度(%)	0.05	0.10	0.15	0.25	0.35
钾回收率(%)	107.2	103.6	100.1	98.7	93.6
钠回收率(%)	130.2	120.7	100.3	97.3	91.2
氯化铟浓度(%)	0.01	0.03	0.05	0.07	0.10
钾回收率(%)	109.1	106.4	99.9	99.7	100.3
钠回收率(%)	127.4	115.6	100.2	100.9	100.7

表5 线性范围、回归方程、相关系数和检测限

Table 5 Linear range, regression equation, correlation coefficient and detection limit

项目	元素浓度及吸光度							线性范围 (μg/mL)	回归方程	r	检测限 (μg/mL)
钾浓度(μg/mL)	0.00	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50	3.00	0.50~3.00	y = 0.0092 + 0.1794x	0.9996	0.03
吸光度	0.0084	0.0992	0.1926	0.2773	0.3601	0.4623	0.5615				
钠浓度(μg/mL)	0.00	0.40	0.60	0.80	1.00	1.20	1.40	0.40~1.40	y = 0.1019 + 0.4592x	0.9991	0.01
吸光度	0.1140	0.2703	0.3813	0.4624	0.5525	0.6681	0.7825				

表6 钾钠的重复性

Table 6 The repeatability of potassium and sodium

项目	元素	1	2	3	4	5	6	RSD(%)
含量(mg/100g)	钾	135.2	139.7	134.6	126.7	130.4	125.4	4.10
	钠	141.5	152.6	139.6	142.3	146.7	151.9	3.81

化铯或氯化铟,进行回收实验以确定加入的最佳浓度,结果见表4。

实验表明,消电离剂氯化铯和氯化铟浓度较低时回收率偏高,还没有达到排除相互之间干扰,如果氯化铯浓度过高,回收率反而偏低,氯化铟浓度过高,回收率趋于稳定。故氯化铯的浓度0.15%,氯化铟的浓度0.05%时,钾钠的回收率接近100%,此浓度效果满意。

此外,还测定了氯化铯和氯化铟配制后溶液的稳定性,结果表明在12h内稳定。虽然氯化铯和氯化铟效果相同,但实验证明氯化铯随浓度的增加,样品本底吸收也增加,而氯化铟在不同浓度下对样品本底吸收变化不大,操作更易控制,而且在相同条件下氯化铟使用浓度低、空白值低、价格廉,更为合适。

2.3 线性范围、回归方程、相关系数和检测限

在系列的钾钠标准品中,加入消电离剂氯化铯0.15%或氯化铟0.05%,其钾的线性范围0.50~3.00μg/mL,回归方程y = 0.0092 + 0.1794x,相关系数r = 0.9996,检测限按GB/T 5009.1-2003的方法确定为0.03μg/mL;钠的线性范围0.40~1.40μg/mL,回归方程y = 0.1019 + 0.4592x,相关系数r = 0.9991,检测限0.01μg/mL。

2.4 共存离子的影响

在测定钾钠的浓度范围内,此时溶液中还存在其它共存离子,其主要共存离子最高含量,Ca²⁺ 62.5μg/mL、Mg²⁺ 22.5μg/mL、Fe²⁺ 12.5μg/mL、Zn²⁺ 11.5μg/mL、Cu²⁺ 1.5μg/mL、Se⁴⁺ 0.15μg/mL、PO³⁻ 5.25μg/mL、Cl⁻ 40.05μg/mL,加入消电离剂后,这些共存离子对测定钾钠结果无干扰,无影响。

2.5 重复性测定

由于所研制的这几种特殊医用配方食品中钾钠含量都基本相同,以肿瘤患者的全营养配方食品为代表,按测定方法称取6份样品确定钾钠含量,计算RSD%,见表6。结果表明,钾RSD 4.10%,钠RSD 3.81%,其重复性好,精密度高。

2.6 回收率测定

实验选用糖尿病患者的全营养配方食品,称取数份样品,按测定方法消化,其中一份样品加入消电离剂,测定钾钠含量,再按照表7的要求,吸取不同的量制备3种不同浓度的样品本底,分别加入3种不同浓度的标准品,加消电离剂,每种浓度重复3次,共9个样本,分别测定回收率,结果见表7。在线性范围内“低”、“中”、“高”浓度样品的回收率均较好,钾回收率94.74%~107.42%,钠95.51%~106.66%符合定量测定要求。

2.7 不同产品的测定

按国标法加消电离剂(1)及未加消电离剂(国标法)(2)分别进行测定,并和产品标示量(3)(因为是配方食品加入钾钠的量是已知的)进行比较,结果见表8。国标法比加消电离剂明显偏高,偏高的幅度较大,钾偏高率6.19%~21.08%,钠偏高率23.50%~27.52%;国标法比标示量同样也是明显偏高,偏高幅度也很大,钾偏高率8.20%~24.09%,钠偏高率16.22%~33.98%,说明这类产品未加消电离剂其测定钾钠结果不能代表实际值,而加消电离剂与标识量的测定结果不是一味偏高,而是有正负偏差,误差较小,钾相对误差3.46%~8.68%钠3.87%~7.12%,因此加入消电离剂后可准确测定这类产品的钾钠

表7 回收率测定
Table 7 The determination of the recovery

浓度	样品 钾含量 (μg/mL)	标准品 加入量 (μg/mL)	实测值 (μg/mL)	回收率 (%)	RSD (%)	样品 钠含量 (μg/mL)	标准品 加入量 (μg/mL)	实测值 (μg/mL)	回收率 (%)	RSD (%)
低	0.45	0.50	1.01	106.31	5.89	0.25	0.20	0.47	104.44	5.46
	0.45	0.50	0.94	98.95		0.25	0.20	0.42	93.33	
	0.45	0.50	0.92	96.84		0.25	0.20	0.48	106.66	
中	0.90	1.00	1.85	97.37	4.19	0.50	0.40	0.95	105.56	4.51
	0.90	1.00	2.05	107.89		0.50	0.40	0.86	95.56	
	0.90	1.00	2.04	107.42		0.50	0.40	0.87	96.67	
高	1.35	1.50	2.80	98.25	3.65	0.75	0.60	1.42	105.19	3.72
	1.35	1.50	2.95	103.51		0.75	0.60	1.30	96.30	
	1.35	1.50	2.70	94.74		0.75	0.60	1.39	102.96	

表8 不同产品的测定
Table 8 The determination of different products

产品名称	剂型	加入消 电离剂(1) (g/100g)	国标法 (2) (g/100g)	标示量 (3) (g/100g)	(2)比(1) 偏高率 (%)	(2)比(3) 偏高率 (%)	(1)与(3) 相对误差 (%)
肾病患者的全营养配方食品	口服液	钾	106.6	113.2	97.5	6.19	8.68
		钠	129.3	159.8	137.5	23.58	7.12
肝病患者的全营养配方食品	口服液	钾	134.2	153.1	141.5	14.08	5.37
		钠	138.7	171.3	131.5	23.50	6.12
糖尿病患者的全营养配方食品	口服液	钾	148.5	167.6	141.5	12.86	4.84
		钠	128.8	160.4	137.5	24.53	7.71
呼吸系统疾病患者的 全营养配方食品	口服粉剂	钾	446.7	540.9	467.0	21.08	4.49
		钠	462.2	589.4	439.9	27.52	4.94
创伤、感染、手术及其他 应激患者的全营养食品	口服粉剂	钾	455.2	546.7	444.0	20.10	3.49
		钠	402.3	507.6	418.2	26.17	3.87
肿瘤患者的 全营养配方食品	口服粉剂	钾	472.5	572.1	461.0	21.07	3.46
		钠	445.7	559.5	423.9	25.53	5.02

含量。

3 讨论与结论

特殊医用配方食品是去年国家食品药品监督管理局在征求意见中新近发布的食品新领域,属于食品范畴。目前火焰原子吸收法测定食品中钾钠应用消电离剂的文献较少,仅查阅到一些相关领域的文献,如杨建男等^[7],原子吸收光谱法测定小白鼠脑组织中钠、钾、钙,在测定溶液中加入消电离剂氯化铯5%;易海艳等^[8],火焰原子吸收光谱同时测定尿液中钾和钠,加氯化铯1%;黄念桃等^[9],原子吸收分光光度法测定药品枸橼酸氢钾钠颗粒中钾钠的含量,加入氯化铯1.2%的量来消除测定钾钠的干扰,获得满意效果,这些文献所加入的消电离剂浓度远比本研究的高,这可能是与不同测定对象有关。

消电离剂是指,火焰原子吸收测定时,消除火焰原子化过程中容易电离的元素,使其不产生电离的试剂为消电离剂,又称抗电离剂或电离缓冲剂。钾钠是碱金属元素,电离电位低,在火焰原子化过程中容易产生电离,使产生基态原子数目不稳定,导致吸光度波动,线性关系差,影响定量测定结果。氯化铯

和氯化铷是常用钾和钠测定的消电离剂,因为铯和铷元素的电离电位比钾和钠低,在火焰原子化过程中先电离,产生大量电子,这样就抑制钾钠的电离,消除测定钾钠的干扰,提高了钾钠测定准确度^[10-11]。

目前食品中钾钠都是用国标 GB/T5009.91 或 GB5413.21 进行测定,这两个方法完全一致,标准中未涉及钾钠干扰,使用者也未顾及这方面的问题。在测定中发现用这两个标准测定该类产品时产生严重干扰,结果明显偏高,测钾时钠对其有干扰,偏高7%~30%,测钠时钾对其有干扰,偏高20%~40%,通过研究在标准品和样品溶液中加入消电离剂氯化铯浓度达0.5%,或氯化铷0.05%,可消除干扰,使测定结果符合实际值,提高了精密度和准确度。

参考文献

[1] 季桂沅. 编著. 病理生理学[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2010: 112-118.
[2] 中华人民共和国国家标准. GB 5413.21-2010 婴幼儿食品和乳品中钙、铁、锌、钠、钾、镁、铜和锰的测定[S]. 2010-06-01.

(下转第311页)

