

富硒低钠盐中碘含量的测定

刘 洪^{*}, 张斯益, 吴志华, 陈 婕

(如皋市疾病预防控制中心, 如皋 226500)

摘 要: **目的** 探讨富硒低钠加碘盐中碘含量的测定方法。**方法** 通过不同的实验条件, 优化国标 GB/T 13025.7-2012《制盐工业通用试验方法碘的测定》中氧化还原滴定法中的试剂用量, 检测出富硒低钠加碘盐中的碘含量。**结果** 改变碘化钾溶液量、淀粉溶液量、磷酸-草酸溶液量均无法测定富硒低钠盐中的碘含量; 只有当次氯酸钠溶液用量 ≥ 5 mL 时, 加入碘化钾溶液, 才可以使富硒低钠加碘盐溶液显色, 然后通过实验确定次氯酸钠的最佳用量, 再滴定测定碘含量。**结论** 富硒低钠加碘盐中含有还原性物质, 测定其碘含量需加大次氯酸钠溶液的用量。

关键词: 富硒低钠加碘盐; 碘含量; 直接滴定法; 氧化还原滴定法; 次氯酸钠溶液

Determination of iodine content in rich-selenium and low-sodium salt

LIU Hong^{*}, ZHANG Si-Yi, WU Zhi-Hua, CHEN Jie

(Rugao Center for Disease Control and Prevention, Rugao 226500, China)

ABSTRACT: Objective To discuss the determination method of iodine content in rich-selenium and low-sodium iodized salt. **Methods** Through different experimental conditions, the amount of the Redox titration reagent used in GB/T 13025.7-2012 *Determination of iodine in the general test method for salt production industry* was optimized to detect the iodine content in rich-selenium and low-sodium iodized salt. **Results** When changing the amount of potassium iodide solution, starch solution measure, phosphoric acid-oxalic acid solution, the iodine content in selenium-rich and low-sodium salt could not be determined. Only when the amount of sodium hypochlorite solution was not less than 5 mL, the potassium iodide solution could be added to make the selenium-enriched low-sodium iodized salt solution develop color, and then the optimal amount of sodium hypochlorite was determined experimentally, and the iodine content was determined by titration. **Conclusion** Reducing agents is contained in selenium-rich low-sodium iodized salt, determination of the iodine content need to increase the amount of sodium hypochlorite solution.

KEY WORDS: selenium-rich and low-sodium iodized salt; iodine content; direct titration; redox titration; sodium hypochlorite solution

1 引 言

碘是人体维持正常生理活动的必需元素, 在新陈代谢和身体发育过程中起着十分重要的作用^[1-3]。成人每天生理需要量约为 100~300 μg ^[4]。我国是世界上人群碘缺乏最

严重的国家之一^[5], 推荐每日碘供给量 150 μg ^[4]。如果碘的摄入量不足, 则会导致一些碘缺乏病, 比如地方性甲状腺肿, 地方性克汀病^[6]。补碘是防治碘缺乏病的根本措施, 而食盐加碘是我国预防碘缺乏病的首选方法^[7]。因此, 测定食盐中的碘含量有着十分重要的意义。随着盐业改革, 新

*通讯作者: 刘洪, 硕士, 主管技师, 主要研究方向为理化检验和质量管理工作。E-mail: 173437620@qq.com

*Corresponding author: LIU Hong, Master, Technician, Rugao Center for Disease Control and Prevention, Rugao 226500, China. E-mail: 173437620@qq.com

体制的实施, 盐业市场彻底打开, 市面上盐的品种变得繁多。其中, 调味盐深受人们的喜爱, 但由于添加的物质复杂, 也严重干扰了碘含量的测定^[8]。根据江苏省疾病预防控制中心制定的方案, 每个季度要对超市或盐业公司的盐进行采样并对碘含量进行测定。采样过程中的一份富硒低钠加碘盐外包装标签上注明加入了碘酸钾, 按照 GB/T 13025.7-2012《制盐工业通用试验方法碘的测定》^[9]中的直接滴定法和氧化还原滴定法均无法测定碘含量。

本研究通过改变国标中不同试剂的用量, 最终检测出富硒低钠盐中的碘含量, 为相关检测提供一定的参考。

2 材料与方 法

2.1 材 料

2.1.1 样 品

富硒低钠加碘盐[批号 20170223, 中盐榆林盐化有限公司, 碘酸钾(以 I 计)21~33 mg/kg, 富硒植物调味料(酵母抽提物、富硒平菇、富硒魔芋、富硒大豆)(以 Se 计)≥10 μg/kg]; 富硒低钠未加碘盐[批号 20170315, 中盐榆林盐化有限公司, 富硒植物调味料(酵母抽提物、富硒平菇、富硒魔芋、富硒大豆)(以 Se 计)≥10 μg/kg]。

2.1.2 仪器和试剂

XS225A-SCS 型电子分析天平(0.0001 g)、AR2130 型分析天平(0.001 g)[普利赛国际贸易(上海)有限公司]; MILLIQDRECT 超纯水仪(美国密理博公司)。

硫代硫酸钠容量分析用标准物质[中国计量科学研究院, GBW(E)080457, (0.1002±0.0002) mol/L]; 磷酸溶液(分析纯, 含量不少于 85%, 宜兴市红塔第二化工厂); 碘化钾(分析纯, 西陇科学股份有限公司); 淀粉(企标, 无锡市晨阳化工有限公司); 次氯酸钠溶液[分析纯, 次氯酸钠含量(以有效氯计)≥8.0%, 西陇化工股份有限公司]; 草酸(分析纯, 西陇化工股份有限公司)。

2.2 方 法

2.2.1 原 理

直接滴定法原理: 在酸性介质中, 试样中的碘酸根离子氧化碘化钾析出单质碘, 用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定, 测定碘含量^[4]。反应方程式为: $\text{IO}_3^- + 5\text{I}^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

氧化还原滴定法原理: 在酸性介质中, 次氯酸钠将碘离子氧化成碘酸根, 草酸除去过剩的次氯酸钠, 碳酸根氧化碘化钾析出单质碘, 用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定, 测定碘含量^[4]。反应方程式为: $3\text{ClO}^- + \text{I}^- \rightarrow \text{IO}_3^- + 3\text{Cl}^-$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{ClO}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{IO}_3^- + 5\text{I}^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

2.2.2 试剂配制

硫代硫酸钠标准滴定溶液: 将硫代硫酸钠容量分析用标准物质准确稀释 50 倍;

磷酸溶液(1 mol/L): 量取 17 mL 磷酸, 加水稀释至 250 mL;

碘化钾溶液(50 g/L): 称取 5.0 g 碘化钾, 用水溶解并稀释至 100 mL, 贮于棕色瓶中, 现配现用;

淀粉溶液(5 g/L): 称取 0.5 g 淀粉, 放入 150 mL 的烧杯中, 加入少许水调成糊状, 倒入 100 mL 的沸水, 搅拌均匀后再煮沸 30 s, 冷却备用, 现配现用;

次氯酸钠溶液(1:4, V:V): 量取 10 mL 次氯酸钠试剂溶液于 40 mL 水中, 摇匀, 贮于棕色瓶中;

草酸-磷酸混合溶液: 称取 7.5 g 草酸, 加水溶解, 加入 17 mL 磷酸, 用水稀释至 250 mL。

2.2.3 操作步骤

直接滴定法: 称取 10.00 g 左右样品, 置于 250 mL 碘量瓶中, 加 50 mL 水溶解, 加 2 mL 磷酸溶液, 摇匀, 再加 5 mL 碘化钾溶液, 用硫代硫酸钠标准滴定液滴定, 滴定至溶液呈浅黄色时, 加入约 5 mL 淀粉溶液, 继续滴定至蓝色正好消失, 记录消耗硫代硫酸钠标准滴定液的用量。

氧化还原滴定法: 称取 10.00 g 左右样品, 置于 250 mL 碘量瓶中, 加 50 mL 水溶解, 加 2 mL 草酸-磷酸混合溶液, 摇匀, 再加 1.0 mL 次氯酸钠溶液, 用少量水洗净瓶壁, 放在电炉上加热, 加热至溶液刚刚沸腾时立即取下, 水浴冷却至 30 °C 以下, 加入 5 mL 碘化钾溶液, 用硫代硫酸钠标准滴定液滴定, 滴定至溶液呈浅黄色时, 加入约 5 mL 淀粉溶液, 继续滴定至蓝色正好消失, 记录消耗硫代硫酸钠标准滴定液的用量。

2.2.4 结果计算

$$\text{试样中碘含量计算公式为: } \omega = \frac{V \times c \times 126.90 \times 1000}{6 \times m}$$

其中, ω 为试样中的碘含量, mg/kg; V 为消耗硫代硫酸钠标准滴定液的用量, mL; c 为硫代硫酸钠标准滴定液的浓度, mol/L; 126.90 为碘的摩尔质量, g/mol; 1000 为单位换算系数; m 为所称取样品质量, g。

3 结果与分析

3.1 食用盐中碘成份分析标准物质测定结果

采用直接滴定法测定标准物质 GBW10006u, 测得结果均值为 15.5 mg/kg, 与标准值(15.0±2.0) mg/kg 比较, 在误差允许范围内; 采用氧化还原滴定法测定标准物质 GBW10007u 和 GBW10008u, 测得结果均值分别为 25.3 mg/kg 和 28.4 mg/kg, 与标准值(25.0±2.0) mg/kg 和(28.0±3.0) mg/kg 比较, 在误差允许范围内。可见, 本实验室使用的试剂可以测定食盐中的碘含量。具体结果见表 1。

3.2 直接滴定法测定富硒低钠加碘盐结果

称取 10.0031 g 和 10.1275 g 样品于碘量瓶中, 按照直接滴定法的步骤操作, 加入 5 mL 碘化钾溶液后, 溶液不显黄色。加入 5 mL 淀粉溶液, 溶液颜色无变化, 无法测定。

3.3 氧化还原滴定法测定富硒低钠加碘盐结果

3.3.1 按照国标法的测定结果

称取 10.0153 g 和 10.1128 g 样品于碘量瓶中, 按照氧化还原滴定法的步骤操作, 加入 5 mL 碘化钾溶液和 5 mL 淀粉溶液, 溶液不显蓝色, 无法测定。

3.3.2 改变碘化钾溶液的用量的测定结果

称取 5 份适量样品于碘量瓶中, 按照氧化还原滴定法的步骤操作, 分别加入 6、7、8、9、10 mL 碘化钾溶液, 分别加入 5 mL 淀粉溶液, 溶液不显蓝色, 无法测定, 见表 2。

3.3.3 改变淀粉溶液用量的测定结果

称取 5 份适量样品于碘量瓶中, 按照氧化还原滴定法的步骤操作, 分别加入 5 mL 碘化钾溶液, 摇匀, 再分别加入 6、7、8、9、10 mL 淀粉溶液, 溶液不显蓝色, 无法测定, 见表 3。

3.3.4 改变草酸-磷酸溶液用量的测定结果

称取 5 份适量样品于碘量瓶中, 在加草酸-磷酸时分别加入 3、4、5、6、7 mL 的草酸-磷酸溶液, 其它步骤仍按照氧化还原滴定法的步骤操作, 分别加入 5 mL 碘化钾溶液, 5 mL 淀粉溶液, 溶液不显蓝色, 无法测定, 见表 4。

3.3.5 改变次氯酸钠用量的测定结果

称取 5 份适量样品于碘量瓶中, 在加次氯酸钠时分别加入 2.0、3.0、4.0、5.0、6.0 mL 的次氯酸钠溶液, 其它步骤仍按照氧化还原滴定法的步骤操作, 分别加入 5 mL 碘化钾溶液和 5 mL 淀粉溶液, 摇匀后, 加 2.0、3.0、4.0 mL 次氯酸钠溶液的不显色, 而加 5.0 mL 和 6.0 mL 次氯酸钠溶液的显蓝色。可见, 当次氯酸钠用量 ≥ 5.0 mL 时, 可以使实验继续进行, 但对于次氯酸钠的用量还需进一步讨论, 见表 5。

表 1 食用盐中碘成份分析标准物质测定结果

Table 1 Results of standard substance analysis of iodine in edible salt

编号	重量/g	测定结果/(mg/kg)	均值/(mg/kg)	标准值/(mg/kg)	不确定度/(mg/kg)
GBW10006u	10.0120	15.2	15.5	15.0	2.0
	10.1016	15.7			
	10.0053	15.6			
	10.0642	25.2			
GBW10007u	10.1518	25.3	25.3	25.0	2.0
	10.0468	25.3			
	10.1440	28.8			
	10.0258	28.5			
GBW10008u	10.0441	28.0	28.4	28.0	3.0

表 2 改变碘化钾溶液用量的测定结果

Table 2 Results of changing the amount of potassium iodide solution

碘化钾用量/mL	6	7	8	9	10
样品重量/g	10.1089	10.1014	10.0628	10.1227	10.0533
结果/(mg/kg)	无法测定	无法测定	无法测定	无法测定	无法测定

表 3 改变淀粉溶液用量的测定结果

Table 3 Results of changing the amount of starch solution

淀粉用量/mL	6	7	8	9	10
样品重量/g	10.1508	10.1102	10.2087	10.0729	10.0017
结果/(mg/kg)	无法测定	无法测定	无法测定	无法测定	无法测定

表 4 改变草酸-磷酸溶液的用量的测定结果

Table 4 Results of changing the content of oxalic acid-phosphoric acid solution

草酸-磷酸用量/mL	3	4	5	6	7
样品重量/g	10.0152	10.1011	10.0734	10.1265	10.1776
结果/(mg/kg)	无法测定	无法测定	无法测定	无法测定	无法测定

表 5 改变次氯酸钠溶液用量的测定结果
Table 5 Results of changing the amount of sodium hypochlorite solution

次氯酸钠用量/mL	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
样品重量/g	10.0265	10.1128	10.0712	10.1017	10.0618
结果/(mg/kg)	无法测定	无法测定	无法测定	显蓝色	显蓝色

3.3.6 次氯酸钠溶液用量确定

称取 5 份尽可能接近 10.00 g 的富硒低钠未加碘盐于碘量瓶中, 分别加入 50 mL 水溶解后, 加 2 mL 草酸-磷酸混合溶液, 摇匀, 再分别加 2.0、3.0、4.0、5.0、6.0 mL 次氯酸钠溶液, 用少量水洗净瓶壁, 加热至溶液刚刚沸腾时立即取下, 水浴冷却至 30 °C 以下, 加入 5 mL 碘化钾溶液, 观察溶液是否变黄。以未变黄色的次氯酸钠最大加入量确定为该次实验的次氯酸钠使用量(可加淀粉指示剂是否变蓝判断有无单质碘析出)^[10]。按以上操作, 本次实验确定用 5.0 mL 次氯酸钠溶液、2.0 mL 草酸磷酸混合液, 能保证草酸适度过量^[10]。由于次氯酸钠不稳定, 确定配制一个准确的浓度较麻烦, 因此可采用本法确定次氯酸钠溶液的用量^[10]。

3.3.7 当次氯酸钠溶液用量为 5.0 mL 时的测定结果

称取 3 份适量样品于碘量瓶中, 在加次氯酸钠时加入 5.0 mL, 其它步骤仍按照氧化还原滴定法的步骤操作, 最终结果碘含量均值为 24.9 mg/kg, 在包装袋外面标注的 18~33 mg/kg 范围内, 具体数据见表 6。

表 6 次氯酸钠溶液的用量为 5 mL 的测定结果
Table 6 Results of sodium hypochlorite solution dosage of 5 mL

编号	1	2	3
样品重量/g	10.0015	10.1532	10.0286
结果/(mg/kg)	24.5	25.1	25.2

4 结论与讨论

根据以上实验可以得出, 测富硒低钠加碘盐碘含量时需加大次氯酸钠溶液的用量才能测出结果, 可能是由于该盐中含有富硒植物调味料的干扰造成的, 由于此调味料中的硒具有抗氧化作用^[11-16], 加入的氧化剂次氯酸钠要先跟这些还原物质发生反应后才能与加碘盐中的碘离子发生反应, 因此需加大次氯酸钠的用量才能使得实验继续进行。但是由于次氯酸钠的不稳定性, 以及样品中干扰物质的不确定性, 应根据实际情况进行实验确定次氯酸钠的最佳用量, 本次为 5.0 mL, 进而测出富硒低钠加碘盐中的碘含量。

参考文献

[1] 李伟, 熊健, 布多. 等. 光度法测定食盐中碘含量[J]. 应用化工, 2017, 46(4): 801-803.

Li W, Xiong J, Bu D, *et al.* Spectrophotometric method determination of iodine in edible salt [J]. *Appl Chem Ind*, 2017, 46(4): 801-803.

[2] 李秋香. 碘缺乏病防治研究进展[J]. 中国热带医学, 2005, 5(2): 390-391.

Li QX. Research progress on prevention and treatment of iodine deficiency disorders [J]. *Chin Trop Med*, 2005, 5(2): 390-391.

[3] 王琨, 陈祖培. 碘与甲状腺功能及其相关疾病[J]. 中国地方病学杂志, 2006, 25(3): 349-351.

Wang K, Chen ZP. Iodine and thyroid function and related diseases [J]. *Chin J Local Med*, 2006, 25(3): 349-351.

[4] 邵洁, 周玲, 杨坚波, 等. 我国碘缺乏病防治策略研究进展[J]. 江苏预防医学, 2014, 25(1): 46-48.

Shao J, Zhou L, Yang JB, *et al.* Research progress on prevention and treatment of iodine deficiency disorders in China [J]. *Jiangsu Prev Med*, 2014, 25(1): 46-48.

[5] 吕小艇, 黄本芬. 氧化还原法测定加碘盐中碘含量试验方法探讨[J]. 食品与发酵科技, 2013, 49(4): 84-86.

Lv XT, Huang BF. Redox method for the determination of iodized salt, iodine content in test method [J]. *Food Ferment Technol*, 2013, 49(4): 84-86.

[6] 迪丽娜尔·买买提江, 吾买尔江·牙合甫, 米克热木·沙衣布扎提. 市销食盐中碘含量的测定[J]. 畜牧与饲料科学, 2015, 36(9): 21-23.

Delinea MMTJ, Wumaierjiang YHF, Mikheimu SYBZT. Determination of iodine content in market salt [J]. *Anim Husband Feed Sci*, 2015, 36(9): 21-23.

[7] 吴祎, 邓冬莉, 胡科, 等. 分光光度法测定食盐中的碘含量[J]. 轻工科技, 2018, 34(9): 18-19.

Wu Y, Deng DL, Hu K, *et al.* Spectrophotometric method for determination of iodine in table salt content [J]. *Light Ind Sci Technol*, 2018, 34(9): 18-19.

[8] 佟云琨. 调味盐中碘离子的测定[J]. 盐业与化工, 2013, 42(3): 35-37.

Tong YK. Determination of the iodine in seasoning salt [J]. *Salt Chem Ind*, 2013, 42(3): 35-37.

[9] GB/T 13025.7-2012 制盐制盐工业通用试验方法 碘的测定[S]. GB/T 13025.7-2012 General test method in salt industry-Determination of iodine [S].

[10] 李铁墙, 袁珣, 罗云. 国家标准《制盐工业通用试验方法碘离子的测定》仲裁法探讨与改进[J]. 职业卫生与病伤, 2013, 28(1): 45-46.

Li TQ, Yuan X, Luo Y. Method improvement of arbitration law in national standards *General test method in salt industry - Determination of iodide ion* [J]. *J Occupat Health Damag*, 2013, 28(1): 45-46.

[11] Nathalie P, Alain L, Mathieu R, *et al.* Selenoprotein N: An endoplasmic reticulum glycoprotein with an early developmental expression pattern [J]. *Hum Mol Genet*, 2003, 12(9): 1045-1053.

[12] Whanger P. Selenoprotein W: A review [J]. *Cell Mol Life Sci*, 2001, 57(13): 1846-1852.

- [13] 杜朝东, 朱松, 于添, 等. 富硒碎米芥不同提取物抗氧化性能研究[J]. 食品与机械, 2019, 35(4): 174-178.
Du CD, Zhu S, Yu T, *et al.* Study on antioxidant capacity of selenium-substance form cardamine [J]. Food Mach, 2019, 35(4): 174-178.
- [14] 刘丽. 葡萄富硒特性及硒的形态分析[D]. 沈阳: 辽宁大学, 2017.
Liu L. Research of selenium enrichment characteristic and speciation analysis in grape [D]. Shenyang: Liaoning University, 2017.
- [15] 张忠信, 张新友, 汤丰收, 等. 硒的生理保健功能及富硒花生研究[J]. 中国食物与营养, 2012, 18(2): 61-63.
Zhang ZX, Zhang XY, Tang FS, *et al.* Physiological health function of selenium and study on peanut rich in selenium [J]. Food Nutr Chin, 2012, 18(2): 61-63.
- [16] 方热军, 杨凯丽. 硒的抗氧化和免疫作用及其代谢调控途径[J]. 饲料

工业, 2018, 39(23): 1-7.

Fang RJ, Yang KL. The antioxidant and immune effects of selenium and its metabolic regulation pathway [J]. Feed Ind, 2018, 39(23): 1-7.

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



刘洪, 硕士, 主管技师, 主要研究方向为理化检验和质量管理。

E-mail: 173437620@qq.com