

气相色谱法测定食盐中的碘含量

何海茵, 李南, 余春丽, 梁淑霞, 熊含鸿, 梁旭霞*

(广东省食品检验所, 广州 510435)

摘要: **目的** 建立气相色谱法测定食盐中碘含量的分析方法。**方法** 在酸性条件下, 食盐中的碘在过氧化氢的氧化作用下, 与丁酮生成衍生物碘丁酮, 气相色谱的分离, 电子捕获检测器(election capture detector, ECD)检测。探究衍生剂的用量、衍生时间, 并对未加碘食盐和强化碘食盐进行检测及方法间比对。**结果** 在10~120 $\mu\text{g/L}$ 线性范围内回归系数 $r=0.9998$, 检出限为 0.002 $\text{mg/kg}(S/N\geq 3)$, 定量限为 0.006 $\text{mg/kg}(S/N\geq 10)$, 相对标准偏差 RSD 范围为 1.5%~3.2% ($n=6$), 加标回收率在 91.3%~112.8%之间。与氧化还原滴定法进行方法间比对, 单一样本 t 检验分析无显著性差异。**结论** 该方法操作简单快捷, 结果灵敏度高、准确度和精密度好, 适用于食盐中碘含量的测定。

关键词: 碘; 食盐; 气相色谱法

Determination of iodine in salt by gas chromatography

HE Hai-Yin, LI Nan, YU Chun-Li, LIANG Shu-Xia, XIONG Han-Hong, LIANG Xu-Xia*

(Guangdong Institute for Food Inspection, Guangzhou 510435, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of iodine content in salt by gas chromatography. **Methods** Under acidic conditions, iodine in salt was oxidized by hydrogen peroxide to form a derivative iodobutane with butanone, which was separated by gas chromatography and detected by electron capture detector (election capture detector, ECD). This study explored the dosage of derivatizing agent, derivatization time, detection of iodized salt and fortified iodized salt and comparison between methods. **Results** In the linear range of 10~120 $\mu\text{g/L}$, the regression coefficient was 0.9998. The limit of the detection was 0.002 $\text{mg/kg}(S/N\geq 3)$ and the limit of quantification was 0.006 $\text{mg/kg}(S/N\geq 10)$. The relative standard deviation (RSD) was between 1.5%~3.2% ($n=6$), and the recovery rate was between 91.3%~112.8%. Compared with redox titration method, there was no significant difference in single sample t test analysis. **Conclusion** This method is simple and quick to operate, with high sensitivity, accuracy and precision, which is suitable for the determination of iodine content in salt.

KEY WORDS: iodine; salt; gas chromatography

1 引言

碘是人体必需微量元素, 人体摄入碘含量偏高或偏低都对健康不利。食用加碘盐是我国预防碘缺乏病最主要、最有效的途径。加碘盐即在食用盐中加入食品营养强化剂,

根据《食盐加碘消除碘缺乏危害管理条例》(中华人民共和国国务院令第163号)第二章第八条的规定, 应主要使用碘酸钾^[1]。2011年卫生部根据全国碘营养监测结果, 发布了GB 26878-2011《食品安全国家标准 食用盐碘含量》^[2], 规定食用盐产品(碘盐)中碘含量的平均水平(以碘元素计)为

*通讯作者: 梁旭霞, 博士, 主任技师, 主要研究方向为食品理化检测与食品安全。E-mail: liangxuxia@126.com

*Corresponding author: LIANG Xu-Xia, Ph.D, Chief Technician, Guangdong Institute of Food Inspection, No.1103 Zengcha Road, Baiyun District, Guangzhou 510435, China. E-mail: liangxuxia@126.com

20~30 mg/kg, 广东省根据当地人群实际碘营养水平选择碘含量平均水平(以碘元素计)为 25 mg/kg, 波动范围为 18~33 mg/kg。食盐主要成分为氯化钠, 碘含量则是食盐主要监测的理化指标之一。对食盐碘严格监控, 保证食盐产品质量安全, 是市场监管部门重要的职责之一。

目前, 市场监管盐碘含量的检测方法为 GB 5009.42-2016《食品安全国家标准 食盐指标的测定》中 10 碘的测定(氧化还原滴定法)^[3-5], 该方法人为判定滴定终点, 容易出现误差, 且氧化剂次氯酸钠溶液在存储和使用过程中容易分解失效, 使碘离子氧化成碘酸根的效率降低, 使最终测定结果偏低。国际上主要采用硫代硫酸钠滴定分析法。此外, 还有学者采用溴氧化滴定法^[6]、高锰酸钾滴定法^[7]、电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)^[8]、电感耦合等离子体原子发射光谱法^[9](inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, ICP-AES)等, 均有一定成效。GB 5009.267-2016《食品安全国家标准 食品中碘的测定》^[10]收录了氧化还原滴定法、砷铈催化分光光度法以及气相色谱法, 但是该国标方法的适用范围并不包括食盐^[11,12]。

气相色谱法^[13-16]应用在婴幼儿食品和乳品中碘的测定中得到较多学者的研究, 郭宇晖等^[17]、黄会秋^[18]、李博文等^[19]采用气相色谱法测定加碘食盐中的碘主要先将碘酸钾还原, 再经重铬酸钾氧化后与丁酮衍生, 使用试剂及原理较为复杂。本研究参考婴幼儿食品和乳品中碘含量测定的气相色谱方法, 探索适用于食盐中碘含量测定的衍生及测定条件, 建立简单、快捷、准确的测定方法, 为市场监管工作提供一种高效实用的检测方法。

2 材料与amp;方法

2.1 仪器、试剂与材料

GC-2030 气相色谱仪(配电子捕获检测器 ECD, 日本岛津公司); IKA Vortex Genius 3 涡旋振荡器(德国艾卡公司)。

碘酸钾标准品(纯度 99.995%, 上海安谱实验科技股份有限公司); 硫酸(分析纯, 广州化学试剂厂); 过氧化氢(分析纯)、正己烷(色谱纯)(广州市金华大化学试剂有限公司); 丁酮(分析纯, 天津市宏达化学试剂厂)。

食盐样品为普通市售的未加碘食盐、加碘食盐、海藻碘盐。

2.2 实验方法

2.2.1 试剂的配制

过氧化氢(3.5%): 量取 11.7 mL 过氧化氢用水稀释至 100 mL。

2.2.2 标准溶液的配制

碘标准储备液(1.000 mg/mL): 称取 168.5 mg 碘酸钾

(精确至 0.1 mg), 用水溶解并定容至 100 mL。

碘标准工作液(1.000 μg/mL): 准确移取 10.00 mL 碘标准储备液, 用水定容至 100 mL 混匀, 配制为 100.0 μg/mL 的碘标准中间液, 再移取 1.000 mL 碘标准中间液, 用水定容至 100 mL 混匀, 临用前配制。

2.2.3 样品前处理

(1) 样品制备

取 500 g 食盐试样研磨均匀。

(2) 样品预处理

称取 1 g(精确至 0.0001 g)研磨均匀后的样品至 25 mL 具塞比色管加 5 mL 水溶解, 完全溶解后定容至 10 mL。

(3) 衍生

分别加入 1.0 mL 硫酸、0.5 mL 丁酮、1.5 mL 过氧化氢(3.5%), 涡旋混匀, 静置 10 min 后加入 5 mL 正己烷。涡旋 1 min 后静置分层, 取上清液待测。

2.2.4 标准工作曲线的制备

分别准确吸取 0.100、0.200、0.400、0.800、1.200 mL 碘标准工作溶液(1.000 μg/mL)于 25 mL 具塞比色管(相当于 0.100、0.200、0.400、0.800、1.200 μg 的碘), 用水定容至 10 mL。

衍生: 分别加入 1.0 mL 硫酸、0.5 mL 丁酮、1.5 mL 过氧化氢(3.5%), 涡旋混匀, 静置 10 min 后加入 5 mL 正己烷。涡旋 1 min 后静置分层, 取上清液待测。

2.2.5 仪器条件

气相色谱分析条件: Rtx-5 色谱柱(30 m×250 μm, 0.25 μm); 检测器: ECD; 检测器温度: 300 °C; 尾吹气: N₂; 尾吹流量: 60 mL/min; 进样模式: 分流; 分流比: 14:1; 进样口温度: 260 °C; 载气: N₂; 吹扫流量: 3 mL/min; 线速度: 42.8 cm/sec; 总流量: 33.6 mL/min; 色谱柱流量: 2.0 mL/min; 柱温箱温度: 50 °C; 温度程序: 50 °C 保持 2 min, 以 5 °C/min 升至 80 °C 保持 2 min, 再以 30 °C/min 升至 250 °C 保持 3 min。

3 结果与分析

3.1 衍生剂用量优化

在酸性条件下, 碘离子经过过氧化氢(3.5%)氧化, 与丁酮反应生成碘代丁酮衍生物, 形成热稳定的化学物质, 经过气相色谱的分离, ECD 检测器检测。因此, 本研究采用 L₉(3³)三因素三水平正交试验(见表 1)优化相关衍生剂用量。实验选择标准工作曲线最大浓度点 120 μg/L, 每组正交试验平行测定 3 次, 衍生时间 20 min, 峰面积取平均值, 通过峰面积响应选择最优衍生效果。

在气相色谱法测定婴幼儿食品和乳品中碘的含量中, 衍生剂用量的组合为实验 5 中的丁酮 0.5 mL、硫酸 0.7 mL 和过氧化氢(3.5%)2.0 mL, 实验结果表明: 实验 1 试剂使用量最少, 实验 6 衍生效果最优, 而实验 1 与实验 6 结果的

相对相差只有 6.6%，从经济、安全、便捷等方面考虑，故衍生剂用量选择实验 1 中丁酮 0.3 mL、硫酸 0.4 mL 和过氧化氢(3.5%)1.5 mL 的衍生剂用量组合。

表 1 正交试验及结果($n=3$)
Table 1 Results of orthogonal experiments($n=3$)

	丁酮 /mL	硫酸 /mL	过氧化氢 (3.5%)/mL	平均峰面积 /uV
实验 1	0.3	0.4	1.5	363492.33
实验 2	0.3	0.7	2.5	388245.33
实验 3	0.3	1.0	2.0	370474.67
实验 4	0.5	0.4	2.0	287606.00
实验 5	0.5	0.7	2.0	335530.00
实验 6	0.5	1.0	1.5	389221.00
实验 7	0.7	0.4	2.5	326470.67
实验 8	0.7	0.7	1.5	316730.00
实验 9	0.7	1.0	2.5	316530.33

3.2 衍生时间优化

由于一般衍生实验除了受衍生剂用量的影响外，部分衍生实验在时长上也会对衍生效果产生一定的影响。故本研究选择标准工作曲线最大质量点 1.2 μg ，衍生试剂组合选择实验 1，分别对衍生时间：5、8、10、15、20、25 min 进行 3 次平行实验，峰面积取平均值，通过峰面积响应选择最优时间效果。

实验结果见图 1，结果表明衍生时间在 5 min 时，衍生效果未达到最优，衍生时间在 10 min 后衍生效果无明显波

动，故本方法衍生时间选择 10 min，相比婴配食品基质的 20 min 衍生时间明显缩短。

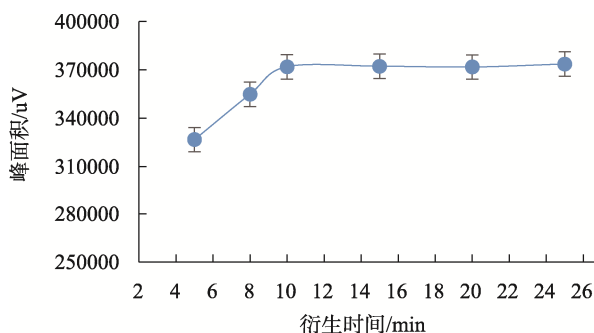


图 1 衍生时间结果($n=3$)
Fig.1 Results of derivative time ($n=3$)

3.3 线性范围与检出限

对 2.2.4 配制衍生后的标准工作曲线溶液在 2.2.5 仪器条件下进行检测，以对应的碘质量(μg)为横坐标，峰面积为纵坐标绘制标准曲线。结果表明，该方法在 10~120 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好， $r=0.9998$ ，线性方程为 $Y=328268X+1384.5$ ，当样品测定结果超出线性范围时，需重新称样并稀释后再衍生检测。根据加标样品的含量及信噪比，通过信噪比法评估，评估结果见表 2，当取样量为 1 g，以 3 倍噪声计算，检出限为 0.002 mg/kg，以 10 倍噪声计算，定量限为 0.006 mg/kg。标准曲线见图 2，色谱图见图 3~5。

因食盐样品含有大量的氯离子，在衍生过程中同时会生成氯丁酮，图 4 和图 5 在碘丁酮衍生物前均有一个很大的峰，有可能是氯丁酮，该峰不会影响到碘丁酮的分离和测定。

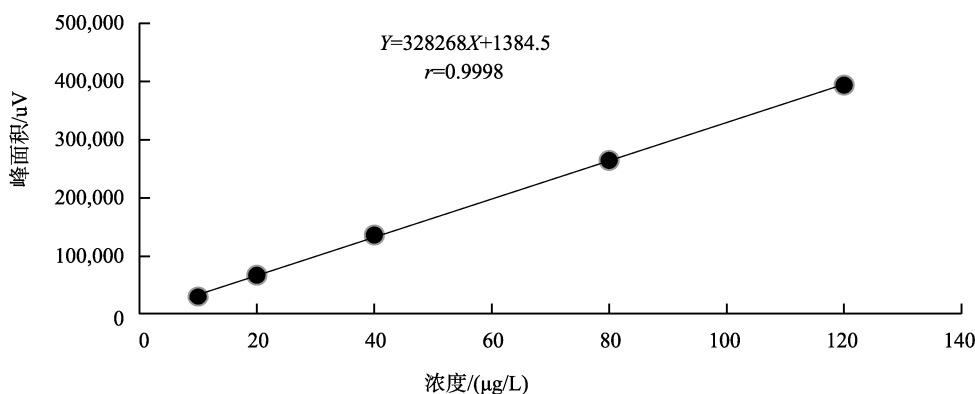


图 2 碘标准曲线
Fig.2 Standard curve of iodine

表 2 信噪比法评估结果($n=6$)
Table 2 Results of S/N evaluation ($n=6$)

样品名称	加标 0.1 mg/kg 测定值/(mg/kg)	S/N	检出限/(mg/kg)	定量限/(mg/kg)
未加碘食盐	0.210	489.95	0.0013	0.0043
	0.213	358.35	0.0018	0.0059
	0.214	547.25	0.0012	0.0039
	0.223	634.56	0.0011	0.0035
	0.218	449.89	0.0015	0.0048
	0.221	625.43	0.0011	0.0035

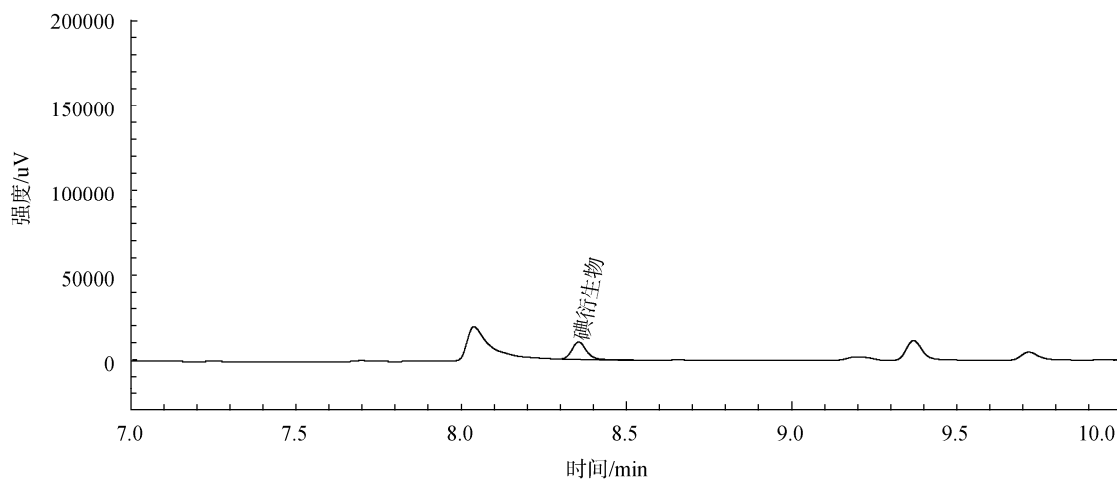


图 3 标准色谱图(10 $\mu\text{g/L}$)
Fig.3 Standard chromatogram(10 $\mu\text{g/L}$)

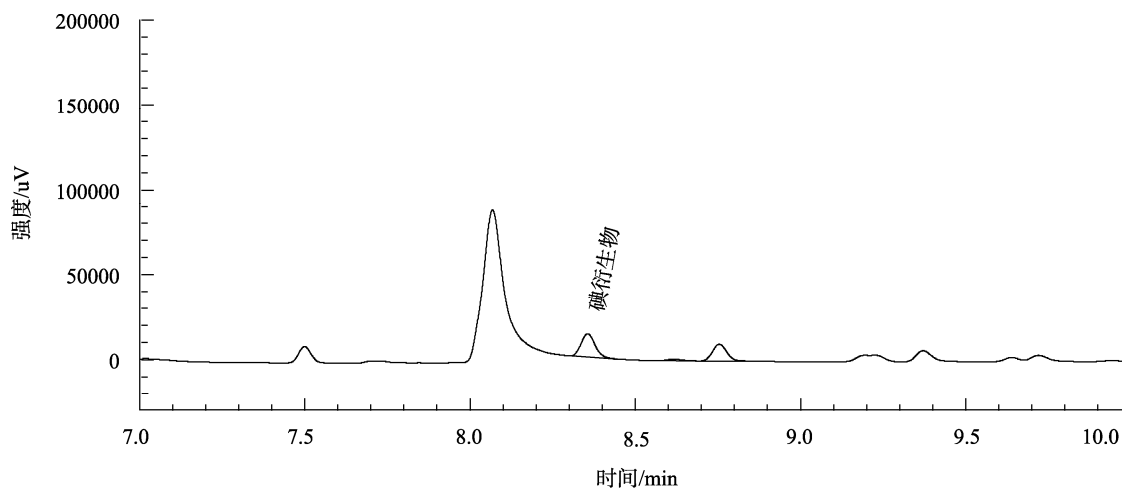


图 4 未加碘食盐色谱图
Fig.4 Chromatogram of salt samples without iodine addition

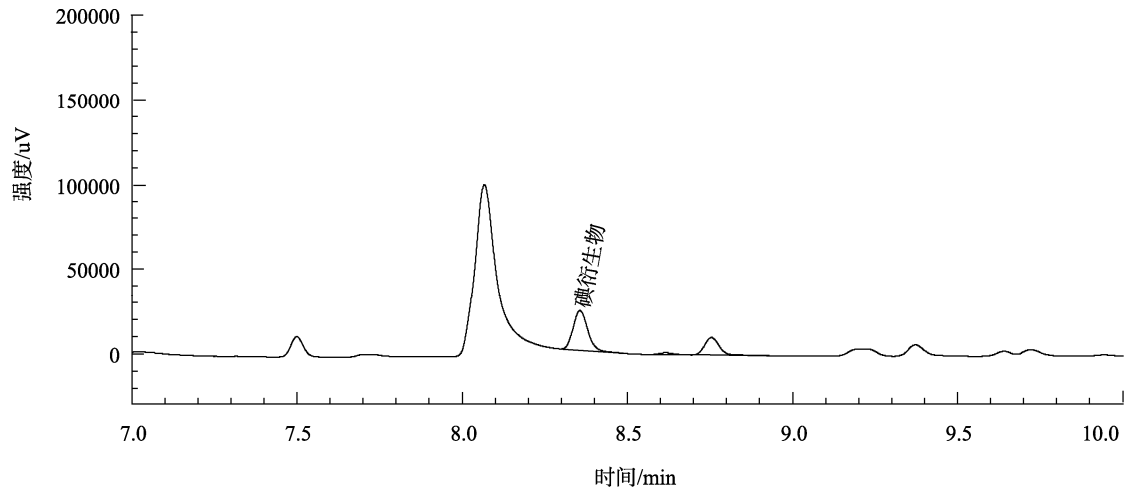


图 5 未加碘食盐加标 0.1 mg/kg 色谱图

Fig.5 0.1 mg/kg chromatogram of salt without added iodine

3.4 重复性与回收率

对未加碘食盐选择加标水平为 0.1 mg/kg 和 5.0 mg/kg^[20], 根据本方法条件分别进行 6 平行加标实验; 对加碘强化食盐选择加标水平为 18.0 mg/kg 和 33.0 mg/kg,

根据本方法条件分别进行 6 平行加标实验。实验结果见表 3, 回收率范围为 91.3%~112.8%, RSD 范围在 1.5%~3.2% 之间, 结果符合 GB/T 27404-2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》中附录 F 规定的检测方法确认的技术要求。

表 3 重复性和回收率结果(n=6)

Table 3 Results of repetitive experiment and recovery rate(n=6)

样品	本底值/(mg/kg)	加标浓度/(mg/kg)	测定值/(mg/kg)	回收率/%	RSD/%
未加碘食盐	0.114	0.1	0.210	96.0	2.3
			0.213	99.0	
			0.214	100.0	
			0.223	109.0	
			0.218	104.0	
			0.221	96.0	
		5.0	4.68	91.3	3.2
			5.00	97.7	
			4.98	97.3	
			4.78	93.3	
			4.83	94.3	
			5.10	99.7	
加碘强化食盐	24.6	18.0	43.9	107.2	1.5
			44.9	112.8	
			43.9	107.2	
			43.4	104.4	
		33.0	45.0	113.3	1.7
			44.8	112.2	
			56.2	95.8	
			58.2	101.8	
			58.3	102.1	
			57.7	100.3	
			56.1	95.5	
			58.0	101.2	

3.5 方法比对结果分析

选择 4 个常见样品: 未加碘食盐、加碘强化食盐①、海藻碘食盐和加碘强化食盐②分别用本研究方法和 GB 5009.42-2016《食品安全国家标准 食盐指标的测定》中 10 碘的测定(氧化还原滴定法)进行方法间比对, 每个样品进行 6 次平行实验, 结果见表 4。

对 4 个样品气相色谱法测定结果, 以氧化还原滴定

法的 6 次测定结果均值为检定值, 进行单一样本 t 检验分析: 零假设气相色谱法测定结果与氧化还原滴定法均值存在显著性差异, 对立假设气相色谱法测定结果与氧化还原滴定法均值不存在显著性差异, 在 95%置信区间得到结果见表 5。结果表明, 零假设不成立, 4 个样品气相色谱法测定结果与氧化还原滴定法测定结果不存在显著性差异。

表 4 方法比对结果($n=6$)
Table 4 Results of method comparison ($n=6$)

样品名称	气相色谱法测定结果/(mg/kg)						氧化还原滴定法/(mg/kg)
未加碘食盐	0.12	0.12	0.11	0.10	0.12	0.11	0.12
加碘强化食盐①	25.3	24.5	24.0	24.2	23.8	24.7	24.3
海藻碘食盐	23.7	24.3	23.7	24.6	24.9	23.9	24.0
加碘强化食盐②	28.2	28.9	29.2	27.6	27.5	26.9	27.5

表 5 t 检验分析结果
Table 5 Results of T-test analysis

样品名称	均值 M	标准差 SD	显著性 P (双侧)	结论
未加碘食盐	0.1133	0.0082	0.102	
加碘强化食盐①	24.42	0.54	0.621	$P > 0.05$, 拒绝零假设, 接受对立假设。
海藻碘食盐	24.42	0.50	0.410	
加碘强化食盐②	28.05	0.88	0.187	

4 结 论

本研究建立的食盐中碘含量测定的气相色谱法, 具有前处理简单快捷、结果重复性好、准确度高的特点, 在 10~120 $\mu\text{g/L}$ 线性范围内线性关系良好, 检出限为 0.002 mg/kg, 定量限为 0.006 mg/kg($S/N \geq 10$), 相对标准偏差为 1.5%~3.2%, 加标回收率在 91.3%~112.8%之间, 检出限低, 灵敏度高, 且实验过程中化学试剂用量少, 利于环保, 能够为监管部门及企业质量监管提供高效准确的检测手段。

参考文献

- 梁廷霞, 郝莉. 浅析食用盐中碘剂的应用[J]. 中国井矿盐, 2010, 41(2): 9-10.
Liang TX, He L. Brief discussion on the application of iodine agent in edible salt [J]. Chin Well Rock Salt, 2010, 41(2): 9-10.
- GB 26878-2011 食品安全国家标准 食用盐碘含量[S].
GB 26878-2011 National food safety standards-Iodine content of edible salt [S].
- GB 5009.42-2016 食品安全国家标准 食盐指标的测定[S].
GB 5009.42-2016 National food safety standards-Determination of salt index [S].
- 王健, 于艳艳, 程月红, 等. 食盐碘含量的检测方法及其对多种盐辅料对碘含量测定的影响[J]. 中国调味品, 2019, 44(10): 149-153.
Wang J, Yu YY, Cheng YH, et al. Determination of iodine content in table salt and the influence of various kinds of salt excipients on the determination of iodine content [J]. China Cond, 2019, 44(10): 149-153.
- 姜海淑. 碘盐直接滴定法检测中的注意事项[J]. 中西医结合心血管病电子杂志, 2019, 7(31): 191, 197.
Jiang HS. Precautions in the direct titration of iodized salt [J]. Cardior Dise Elec J Integ Tradit Chin West Med, 2019, 7(31): 191, 197.
- 刘颖, 于钧, 付可为, 等. 食盐中总碘含量测定方法——溴氧化滴定法[J]. 中国地方病防治杂志, 1999, (6): 329-330.
Liu Y, Yu J, Fu KW, et al. Determination of total iodine in table salt by bromine oxidation titration [J]. Chin J Control Endemic Dise, 1999, (6): 329-330.
- 刘颖, 于钧, 付可为, 等. 盐中总碘含量测定方法——高锰酸钾氧化滴定法[J]. 中国卫生检验杂志, 2000, (3): 316-318.
Liu Y, Yu J, Fu KW, et al. Determination of total iodine in salt--Potassium permanganate oxidation titration method [J]. Chin J Health Lab Technol, 2000, (3): 316-318.
- 伦会荣, 李玉明. 如何用 ICP-MS 测定生活饮用水的碘含量[J]. 中国资源综合利用, 2020, 38(2): 1-3.
Lu HR, Li YM. How to determine the iodine content of drinking water by ICP-MS [J]. Chin Res Comp Utilizat, 2020, 38(2): 1-3.
- Codex standard 150-1985, Food grade salt [S].

- [10] GB 5009.267-2016 食品安全国家标准 食品中碘的测定[S].
GB 5009.267-2016 National food safety standards-Determination of iodine in food [S].
- [11] 王雨馨, 郭莹莹, 赵芸, 等. 海藻有机碘检测方法的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(5): 1424-1430.
Wang YX, Guo YY, Zhao Y, *et al.* Research progress in the detection of organic iodine in seaweed [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(5): 1424-1430.
- [12] 周贤亚. 海带中碘含量的测定[J]. 广东化工, 2018, 45(13): 276.
Zhou XY. Discussion on determination of iodine content in kelp [J]. *Guangdong Chem Ind*, 2018, 45(13): 276.
- [13] 许文琪. 不同标准品对气相色谱法测定婴幼儿配方乳粉中碘含量的影响[J]. 福建分析测试, 2019, 28(5): 27-31.
Xu WQ. The influence of standards on GC determining the iodine in infant formula powder [J]. *Fujian Anal Test*, 2019, 28(5): 27-31.
- [14] 邓宁, 李林林, 徐正, 等. 婴幼儿配方奶粉中碘含量的检测方法[J]. 中国果菜, 2019, 39(7): 33-36.
Deng N, Li LL, Xu Z, *et al.* Detection methods of iodine content in infant formula milk powder [J]. *Chin Fruit Veget*, 2019, 39(7): 33-36.
- [15] 朱洁, 李卓, 周优. 气相色谱法测定乳制品中碘含量的分析与优化[J]. 现代食品, 2018, (23): 79-82.
Zhu J, Li Z, Zhou Y. Analysis and Optimization of iodine content in dairy products by gas chromatography [J]. *Mod Food*, 2018, (23): 79-82.
- [16] 钱冲, 勾新磊, 史迎杰, 等. 气相色谱法测定婴幼儿配方奶粉和母乳中的碘[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(15): 4061-4065.
Qian C, Gou XL, Shi YJ, *et al.* Iodine detection in infant formula milk powder and breast milk by gas chromatography [J]. *J Food Saf Qual*, 2018, 9(15): 4061-4065.
- [17] 郭宇晖, 陈希中. 气相色谱法测定加碘食盐中的碘[J]. 福建分析测试, 1998, (4): 947-949.
Guo YH, Chen XZ. Determination of iodine in the iodine-added salt by GC [J]. *Fujian Anal Test*, 1998, (4): 947-949.
- [18] 黄会秋. 气相色谱法测定加碘食盐中碘[J]. 食品科学, 2002, (1): 122-123.
Huang HQ. Determination of iodine in iodized salt by gas chromatography [J]. *Food Sci*, 2002, (1): 122-123.
- [19] 李博文, 李伯平, 郭冬发, 等. 以丁酮为衍生剂的气相色谱法测定盐湖水中碘[J]. 铀矿地质, 2018, 34(2): 112-117.
Li BW, Li BP, Guo DF, *et al.* Determination of iodine in salt lake water by halogenated hydrocarbon gas chromatography with electron capture detector [J]. *Uranium Geol*, 2018, 34(2): 112-117.
- [20] GB 2721-2016 食品安全国家标准 食用盐[S].
GB 2721-2016 National food safety standards-Salt [S].

(责任编辑: 于梦娇)

作者简介



何海茵, 助理工程师, 主要研究方向为食品理化检测与分析。
E-mail: 510946643@qq.com



梁旭霞, 博士, 主任技师, 主要研究方向为食品理化检测与食品安全。
E-mail: liangxuxia@126.com