

碱提取-电感耦合等离子体质谱法测定食品中的碘

姜杰, 张慧敏, 林凯, 王超, 阮莎莎, 李瑞园, 陈裕华, 刘桂华*

(深圳市疾病预防控制中心, 深圳 518055)

摘要: **目的** 建立碱提取-电感耦合等离子体质谱法测定食品中碘含量。**方法** 样品经 5%四甲基氢氧化铵(tetramethylammonium hydroxide, TMAH)溶液于 85 °C±5 °C提取 3 h, 离心后取上清液, 以铷作为内标, 采用电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)测定。**结果** 在 0.5~50 µg/L 的线性范围内, 回归方程呈现良好的线性关系, $r=0.9998$ 。该方法检出限为 0.003 mg/kg, 定量限为 0.01 mg/kg, 回收率为 94%~102%之间, 相对标准偏差小于 10%。**结论** 该方法操作简单, 灵敏度高, 适用于食品中碘含量的测定。

关键词: 碘; 电感耦合等离子体质谱; 食品

Determination of iodine content in food by inductively coupled plasma-mass spectrometry with alkali extraction

JIANG Jie, ZHANG Hui-Min, LIN Kai, WANG Chao, RUAN Sha-Sha, LI Rui-Yuan,
CHEN Yu-Hua, LIU Gui-Hua*

(Shenzhen Center for Disease Control and Prevention, Shenzhen 518055, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for determination of iodine content in food by inductively coupled plasma-mass spectrometry with alkali extraction. **Methods** Samples were extracted by 5% tetramethylammonium hydroxide (TMAH) at 85 °C±5 °C for 3 h. The supernatants after centrifugal were determined by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) with Re as internal standard. **Results** The calibration curve showed good linear relationship in the range 0.5-50 µg/L with good correlation coefficients ($r=0.9998$). The limit of detection was 0.003 mg/kg and the limit of quantification was 0.01 mg/kg. The spiked recoveries were 94%–102%, the relative standard deviation was less than 10%. **Conclusion** This method is simple and sensitive, it is suitable for the determination of iodine in food.

KEY WORDS: iodine; inductively coupled plasma-mass spectrometry; food

0 引言

碘是维持人体甲状腺正常功能所必需的微量元素, 与人体的生长发育、新陈代谢密切相关^[1]。我国是人群缺

碘严重的国家之一, 食用富含碘的食品能有效补充碘而预防碘缺乏病的发生^[2], 但碘摄入过量对健康也有一定的危害, 如引起高碘甲状腺肿或碘中毒等, 因此长期碘摄入不足或者过量对健康造成的潜在危害日益收到重视^[3]。人体

基金项目: 深圳市三名工程项目(SZSM201811070)、食品安全国家标准制定(spaq-2016-172)、深圳市医学重点学科(SZXX066)

Fund: Supported by the Sanming Project of Shenzhen (SZSM201811070), the National Standards for Food Safety(spaq-2016-172), Shenzhen Key Medical Discipline (SZXX066)

*通信作者: 刘桂华, 主任技师, 主要研究方向为化学污染物分析。E-mail: 1106126629@qq.com

*Corresponding author: LIU Gui-Hua, Chief Technician, Shenzhen Center for Disease Control and Prevention, No.8, Longyuan Road, Nanshan District, Shenzhen 518055, China. E-mail: 1106126629@qq.com

中碘主要来源于食品,因此食品中总碘的研究一直备受关注。碘是一种有多种形态的非金属元素,在食品中以单质碘、碘化物、碘酸盐以及甲基碘等多种形态存在^[4]。

碘具有不同形态以及易挥发和记忆性强等特点,使碘的分析技术难度较大,样品处理不当会使测定结果的准确度和精密度受到很大影响。目前测定食品中的碘主要有滴定法^[5]、砷铈催化分光光度法^[6]、气相色谱法^[7]、离子选择电极法^[8]和电感耦合等离子体质谱法^[9-15]等。分光光度法是常用的方法,但比色反应需要使用亚砷酸高毒试剂,存在安全问题;氧化还原法适用于样品中高含量样品的测定,灵敏度低;气相色谱法偏向适用于婴幼儿食品和乳制品中总碘的测定,但乳制品中天然含有的有机碘按照气相色谱法的原理,丁酮无法与其形成衍生物,从而不能准确定量,导致测定结果偏低^[16]。电感耦合等离子体质谱法具有准确、快速、灵敏等优点,是目前元素分析最有效的方法,近些年被越来越广泛地应用于不同类型食品中总碘的测定。GB 5009.267—2016《食品安全国家标准 食品中碘的测定》^[17]中只有氧化还原滴定法、砷铈催化分光光度法及气相色谱法,缺少电感耦合等离子体质谱法。本研究建立了四甲基氢氧化铵溶液提取前处理方法,采用电感耦合等离子体质谱仪测定各类食品中总碘的检测方法,增加为GB 5009.267—2016《食品安全国家标准 食品中碘的测定》的标准方法,以期相关部门提供参考。

1 材料与方法

1.1 仪器与设备

Agilent 7700x 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Agilent 公司); MS 204S 电子天平(瑞士 Mettler Toledo 公司); FED115 恒温干燥箱(德国 Binder 公司); WNB29L4M001M 恒温水浴摇床(德国 Memmert 公司); AVANTIUXN-26 冷冻离心机(美国 Beckman 公司); Milli-Q Element 超纯水机(美国 Millipore 公司)。

1.2 试剂与材料

质量分数为 25% 的四甲基氢氧化铵溶液[梯希爱(上海)化成工业发展有限公司]; 碘单元素标准溶液(GSB 04-2834-2011)及铈内标标准溶液(GSB 04-1745-2004)(国家有色金属及电子材料分析测试中心); 高纯氩气和氦气(深圳市深特工业气体有限公司,纯度>99.999%); 实验用水均为超纯水。

1.3 实验方法

1.3.1 样品前处理

称取试样 0.2~1 g(精确到 0.001 g)于 50 mL 的耐 110 °C 塑料离心管中,加入 5 mL 5% 四甲基氢氧化铵(tetramethy

lammonium hydroxide, TMAH)提取液,涡旋 1 min,使样品充分分散均匀,旋紧盖子,置于 85 °C±5 °C 烘箱(每隔 0.5 h 取出振摇)或水浴摇床提取 3 h,冷却,用水定容至 50 mL,并以大于 3000 r/min 的转速,离心 10 min,取上层清液用 0.45 μm 过滤膜过滤后,备用,同时做试剂空白。为防止样品遇水结块,可采用称量纸称取样品,然后慢慢加入盛有提取液的离心管中,涡旋 1 min,若样品太稠可补加 5 mL 提取液,如大米粉及面粉等吸水性强的样品。

1.3.2 仪器操作参考工作条件

射频功率 1550 W; 等离子气流速 15 L/min; 载气流速 0.80~0.90 L/min; 辅助气流速 0.30~0.40 L/min; 分析时流速 0.10 r/s; 采样深度 8~10 mm; 雾化器为高盐/同心雾化器; 半导体制冷雾室,控温在 2.0 °C; 石英炬管; 碰撞池气体 He 气流速 4~5 mL/min,每测一个样品,进样系统的冲洗时间大于 60 s。

1.3.3 测定参考条件

在调谐仪器达到测定要求后,编辑测定方法,选择碘元素同位素(¹²⁷I)及内标铈同位素 ¹⁸⁵Re。若电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)仪器由酸性进样体系转变为碱性体系,则建议更换所有进样泵管,用 0.5% TMAH 溶液清洗进样系统 1~2 h,直至 ¹²⁷I 的信号稳定。

1.3.4 标准曲线

取适量碘标准溶液: GSB 04-2834-2011(1000 mg/L),用 0.5% TMAH 溶液配成标准系列,标准系列的浓度为 0、0.5、1.0、5.0、10.0、15.0、20.0、30.0、50.0 μg/L。铈(Re)内标标准溶液: GSB 04-1745-2004(1000 mg/L),先用超纯水将标准稀释 10 倍,再用 0.5% TMAH 溶液稀释成使用液,内标与待测液混合后的浓度为 50 μg/L,并含有 2%~3% 的异丙醇。将碘标准溶液注入 ICP-MS 中,测定碘元素和内标元素的信号响应值,以碘元素的浓度为横坐标,碘元素与所选内标元素响应信号值的比值为纵坐标,绘制标准曲线。

2 结果与分析

2.1 样品前处理方法的选择

碘是一种易挥发的元素,极易被氧化和还原,且在大部分食品中含量很低。虽然 ICP-MS 检测碘具有良好的选择性和灵敏度,但由于在样品制备中碘比较容易形成 I₂ 和 HI,在传统的酸消解法处理样品过程中,碘比较容易损失,导致回收率很低。营养元素及重金属在检测时,虽然样品通常采用在酸性氧化介质密闭高温的条件下进行制备,但制备过程中需要赶酸后上机测试,因此碘不能与其他营养元素及重金属一起同步测试,ICP-MS 测碘需要另外进行样品制备。

碘元素在碱性介质中比在硝酸介质更为稳定^[4],因此本

研究采用 5%TMAH 溶液作为提取剂, 测定生物成分标准物质-紫菜(GBW10023)中的碘含量进行样品前处理条件实验。

表 1 是采用 5% TMAH 溶液在不同温度不同提取时间下, 紫菜中碘的实验结果。比较了 60、85、90 °C 3 个提取温度的提取效率, 85 °C 比 60 °C 的提取效率明显高, 但 90 °C 的提取效率跟 85 °C 相比无明显差异; 比较了不同提取时间的提取效率, 在 1~3 h 提取时间内, 随着提取时间的加长, 提取效率提高, 但 4 h 的提取效率跟 3 h 无明显差异。为此确定提取温度为 85 °C, 提取时间为 3 h。

2.2 线性范围及方法检出限

用 0.5% TMAH 溶液配成标准系列, 在质量浓度为

0.5~50 μg/L 区间进行实验, 标准曲线回归方程为: $Y=0.0443X+0.0141$, 相关系数: $r=0.9998$, 见图 1。

ICP-MS 法的线性关系良好, 由于碘有很强的记忆效应, 在样品测试间需要用 TMAH 碱性溶液冲洗管路, 为了缩短进样器的冲洗时间, 建议线性范围为 0.5~30 μg/L, 测定海藻类高浓度的样品时, 可采用 0.5% TMAH 溶液稀释 100~500 倍。

测定与样品同步前处理的样品空白 21 次, 其 3 倍标准偏差所对应的浓度为检出限, 10 倍标准偏差所对应的浓度为定量限, 食品以取样 0.5 g 定容至 50 mL 计。经过实验, 该方法的检出限为 0.003 mg/kg, 定量限为 0.01 mg/kg。

表 1 不同提取条件下紫菜中碘的测定结果
Table 1 Contents of iodine in laver under different extraction conditions

实验编号	加热温度/°C	提取时间/h	定容体积/mL	测定值/(mg/kg)	参考值/(mg/kg)
1	60	3	50	56.7±2.3*	
2	85	1	50	62.3±2.6*	
3	85	2	50	68.4±1.8*	
4	85	3	50	73.5±1.0	79±8
5	85	4	50	73.9±1.7	
6	90	3	50	74.3±1.2	

注: *表示采用 t 检验比较当前提取条件与 4 号提取条件下紫菜中碘含量具有统计学差异, $P<0.05$ 。

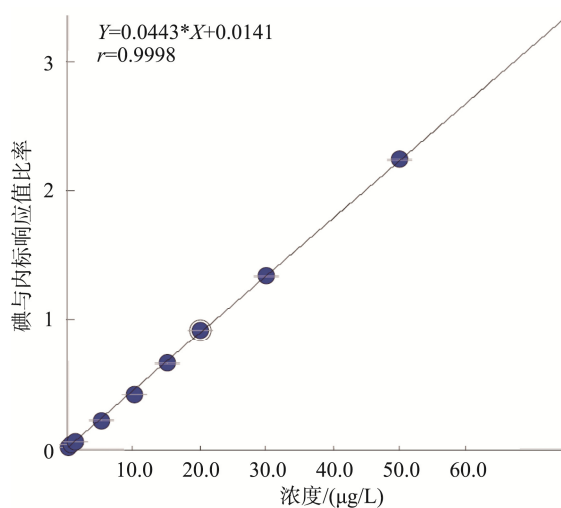


图 1 碘标准曲线
Fig.1 Standard curve of iodine

2.3 方法的精密度及准确度实验

采用不同食品基质的进口及国产标准参考物质进行

进行方法学研究, 在 He 模式下, 采用内标校正, 7 次独立测定的相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)均小于 10%, 且测定结果均在标准参考值的范围内, 详细结果见表 2, 其中针对调味盐中碘的测试进行专项实验, 结果见表 3, 表明此方法适用于碘盐的测定。

大米中的碘含量较低, 因此以大米基质为本底, 分别加入方法定量限附近 3 种不同浓度的标准溶液, 加标水平分别为 0.01、0.03、0.05 mg/kg, 进行方法定量限的回收率实验, 结果见表 4, 3 种加标水平的 6 次回收率均在 94%~102%之间, 符合方法学要求。

3 结 论

本研究采用碱提取电感耦合等离子体法测定食品中碘的含量, 样品提取采用 5% TMAH 溶液, 以铯作为内标, 采用碰撞池模式, 方法的适用性好、操作简单、灵敏度高、检测效率高, 适用于大批量食品样品中碘的测定。

表2 标准参考物质测定结果($n=7$)
Table 2 Results of standard reference materials ($n=7$)

样品基质	标准编号	测定值/(mg/kg)	标准参考值/(mg/kg)	RSD/%
菠菜	GBW10015	0.36±0.20	0.36±0.12	5.5
柑橘叶	GBW10020	0.45±0.02	0.53±0.16	4.7
紫菜	GBW10023	74±4	79±8	4.2
扇贝	GBW10024	1.68±0.11	1.83±0.32	6.4
螺旋藻	GBW10025	0.38±0.02	0.54±0.19	4.7
海藻	T0792	450±3	486±62	0.6
鱼组织	ERM-BB422	1.3±0.1	1.4±0.4	4.9

表3 食盐测定结果($n=7$)
Table 3 Results of salt determination ($n=7$)

样品	编号							平均值/(mg/kg)	标准值/(mg/kg)	RSD/%
	1	2	3	4	5	6	7			
盐碘(GBW10006u)	13.8	13.1	13.7	13.9	13.2	13.0	14.0	13.3	15 ± 2	3.1
盐碘(GBW10008u)	30.1	33.7	30.9	29.1	32.2	30.8	29.6	30.9	28 ± 3	5.1
食盐样品 1	9.21	9.09	8.64	8.98	9.37	9.12	10.0	9.20	/	4.6
食盐样品 2	29.2	28.7	31.7	30.5	28.7	29.5	30.3	29.8	/	3.7

表4 回收率及相对标准偏差($n=6$)
Table 4 Recoveries and relative standard deviation ($n=6$)

本底值/(mg/kg)	加标量/(mg/kg)	测定值/(mg/kg)						回收率/%	RSD/%
		1	2	3	4	5	6		
0.0048	0.01	0.0166	0.0152	0.0163	0.0157	0.0145	0.0159	94	4.9
	0.03	0.043	0.037	0.0376	0.0363	0.0356	0.0354	101	7.5
	0.05	0.0607	0.0589	0.0611	0.0602	0.0593	0.0529	102	5.1

参考文献

- 刘崑, 杨红霞, 李冰. 碘分析方法研究进展[J]. 岩矿测试, 2008, 27(2): 127-136.
LIU W, YANG HX, LI B. Recent development of methods for iodine analysis [J]. Rock Miner Anal, 2008, 27(2): 127-136.
- 邱会东, 冯承劲, 李刷, 等. 食品中碘的测定研究进展[J]. 食品与机械, 2005, 21(6): 60-62.
QIU HD, FENG CJ, LI S, *et al.* Recent progress of iodine determination in food [J]. Food Mach, 2005, 21(6): 60-62.
- 庞民好, 刘颖超, 张利辉, 等. 衍生气相色谱法测定奶粉中的微量碘[J]. 河北农业大学学报, 2006, 29(4): 98-100.
PANG MH, LIU YC, ZHANG LH, *et al.* Determination of microamounts of iodine in milk powder by the derivable gas chromatography [J]. J Hebei Agric Univ, 2006, 29(4): 98-100.
- 刘崑, 杨红霞, 李冰, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定地下水中碘形态稳定性[J]. 分析化学, 2007, 35(4): 571-574.
LIU W, YANG HX, LI B, *et al.* Determination of iodine speciation stability in groundwater by high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chin J Anal Chem, 2007, 35(4): 571-574.
- 余裕娟, 黄华军, 奚星林. 滴定法测定食品中微量碘[J]. 广州食品工业科技, 2003, 19(2): 93-95.
YU YJ, HUANG HJ, XI XL. Determination of trace iodine by titration in food [J]. Guangzhou Food Sci Technol, 2003, 19(2): 93-95.
- 刘列均, 李秀维. 碱灰化砷铈催化分光光度法测定鲜奶及奶粉中碘含量[J]. 中国地方病防治杂志, 2006, 21(6): 79-81.
LIU LJ, LI XW. Measurement of iodine content in milk and milk powder by $As^{3+} \cdot Ce^{4+}$ catalytic spectrophotometry with dry ashing of sample preparation [J]. Chin J Ctrl Endem Dis, 2006, 21(6): 79-81.
- 刘中文, 孙咏梅. 气相色谱法测定奶粉中碘[J]. 解放军预防医学杂志, 2002, 20(1): 31-32.
LIU ZW, SUN YM. Determination of iodine in milk powder by gas chromatography [J]. J Prev Med Chin PLA, 2002, 20(1): 31-32.
- 吴锁柱, 郭俊杰, 韩梯云, 等. 石墨修饰电极电化学检测食盐中碘[J]. 山西农业大学学报, 2015, 35(4): 441-444.

- WU SZ, GUO JJ, HAN TY, *et al.* Electrochemical detection of iodide in table salt by graphene modified electrode [J]. *J Shanxi Agric Univ*, 2015, 35(4): 441-444.
- [9] 李金英, 郭冬发, 姚继军, 等. 电感耦合等离子体质谱(ICPMS)新进展[J]. *质谱学报*, 2002, 23(3): 164-179.
- LI JY, GUO DF, YAO JJ, *et al.* Recent progress of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) [J]. *J China Mass Spectrom Soc*, 2002, 23(3): 164-179.
- [10] 万渝平, 潘红红, 洗燕萍, 等. 同位素稀释电感耦合等离子体质谱法测定食品中的碘[J]. *现代食品科技*, 2013, 29(10): 2528-2532.
- WAN YP, PAN HH, XIAN YP, *et al.* Determination of iodine in food by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2013, 29(10): 2528-2532.
- [11] 郑聪, 王金花, 高峰, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定食用藻类植物中碘含量[J]. *食品科学*, 2011, 32(8): 202-205.
- ZHENG C, WANG JH, GAO F, *et al.* Determination of iodine content in edible algae by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Food Sci*, 2011, 32(8): 202-205.
- [12] 刘丽萍, 吕超, 谭玲, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定乳制品中碘含量的方法研究[J]. *质谱学报*, 2010, 31(3): 138-142.
- LIU LP, LV C, TAN L, *et al.* Determination of iodine in dairy products by ICP-MS [J]. *J China Mass Spectrom Soc*, 2010, 31(3): 138-142.
- [13] 孔红玲, 平华, 马智宏, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定植物性农产品中碘含量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2018, 9(17): 4521-4526.
- KONG HL, PING H, MA ZH, *et al.* Determination of iodine content in vegetalitas agricultural products by inductively coupled plasma mass spectrometer [J]. *J Food Saf Qual*, 2018, 9(17): 4521-4526.
- [14] BENKHEDDA K, ROBICHAUD A, TURCOTTE S, *et al.* Determination of total iodine in food samples using inductively coupled plasmamass spectrometry [J]. *J Aoac Int*, 2009, 92(6): 720-1727.
- [15] TAGAMI K, UCHIDA S, HIRAI I, *et al.* Determination of chlorine, bromine and iodine in plant samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry after leaching with tetramethyl ammonium hydroxide under a mild temperature condition [J]. *Anal Chim Acta*, 2006, 570(1): 88-92.
- [16] 陈磊, 刘桂华, 张慧敏, 等. 配方乳粉中碘含量测定方法的适用性[J]. *卫生研究*, 2018, 47(6): 998-1001.
- CHEN L, LIU GH, ZHANG HM, *et al.* Applicability of methods for determination of iodine in nutrition formula [J]. *J Hyg Res*, 2018, 47(6): 998-1001.
- [17] 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 standard-Determination of iodine in foods [S].

(责任编辑: 王欣)

作者简介



姜杰, 主任技师, 主要研究方向为理化检测。

E-mail: 1071455735@qq.com



刘桂华, 主任技师, 主要研究方向为化学污染物分析。

E-mail: 1106126629@qq.com