

# 电感耦合等离子体质谱法测定肉、蛋、奶及膳食中碘含量及两种前处理方法的比较

周瑞妮, 张旭红, 张电光, 陈锡炎, 吴 纭, 邓春丽, 梁旭霞\*

(广东省生物制品与药物研究所, 广州 510440)

**摘要:** **目的** 补充 GB 5009.267—2020《食品安全国家标准 食品中碘的测定》电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)测定肉、蛋、奶及膳食中碘含量的方法学数据, 同时进行两种前处理方法的比较。**方法** 样品分别用四甲基氢氧化铵(tetramethylammonium hydroxide, TMAH)溶液和TMAH-过氧化氢(hydrogen peroxide, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)溶液进行不同前处理, 用ICP-MS测定碘含量。以有证标准物质、加标回收率、精密度及稳定性为指标, 对两种前处理方法进行评价。**结果** TMAH法和TMAH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>法的检出限、线性相关系数、加标回收率、5种有证标准物质测定结果、精密度及稳定性均满足方法要求。**结论** TMAH法易于操作, 更为省时高效, 适用于大批量食品样品中碘含量的测试。

**关键词:** 电感耦合等离子体质谱法; 碘; 肉; 蛋; 奶; 膳食

## Determination of iodine content in meat, eggs, milk and diet by inductively coupled plasma mass spectrometry and comparison of 2 kinds of pretreatment methods

ZHOU Rui-Ni, ZHANG Xu-Hong, ZHANG Dian-Guang, CHEN Xi-Yan,  
WU Rong, DENG Chun-Li, LIANG Xu-Xia\*

(Guangdong Provincial Institute of Biological Products and Materia Medica, Guangzhou 510440, China)

**ABSTRACT: Objective** To supplement the methodological data of the determination of iodine content in meat, eggs, milk and diet by GB 5009.267—2020 *National food safety standard-Determination of iodine in food inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)*, and compare the 2 kinds of pretreatment methods. **Methods** The samples were pretreated with tetramethylammonium hydroxide (TMAH) solution and TMAH-hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) solution, respectively, the iodine content was determined by ICP-MS. The certified reference materials, recovery after standard addition, precision and stability were used as indicators to evaluate the 2 kinds of pretreatment methods. **Results** The detection limits, linear correlation coefficients, spiked recoveries, and the results of 5 kinds of certified reference substances by TMAH method and TMAH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> method showed that their precision and stability met the requirements of the method. **Conclusion** The TMAH method is easy to operate, more time-saving and efficient, and is suitable for the determination of iodine content in large quantities of food samples.

**KEY WORDS:** inductively coupled plasma mass spectrometry; iodine; meat; eggs; milk; diet

\*通信作者: 梁旭霞, 博士, 主任技师, 主要研究方向为食品理化检验与食品安全。E-mail: liangxuxia@126.com

\*Corresponding author: LIANG Xu-Xia, Ph.D, Chief Technician, Guangdong Provincial Institute of Biological Products and Materia Medica, No.12, Helong Street, Baiyun District, Guangzhou 510440, China. E-mail: liangxuxia@126.com

## 0 引言

碘是人体必需的微量元素,通过合成甲状腺激素参与维持正常生理代谢,人体内不能生成碘,故需从外环境持续微量获取<sup>[1]</sup>。自2017年全国《盐业体制改革方案》实施以来,居民对碘合理摄入意识增强,食品中碘含量一直是社会各界关注的焦点之一。

历年来食品中碘的分析测试方法多样,但不足凸显<sup>[2]</sup>:分光光度法灵敏度低、难以痕量测定;气相色谱法中,碘形态差异影响衍生效果,且前处理烦琐,需去除脂肪和酪蛋白,所以不能测定总碘含量;碘处于紫外光区因而也不推荐电感耦合等离子体发射光谱法测定;加速器质谱法虽然灵敏度高,但是前处理需进一步分离富集和纯化,较为耗时耗能<sup>[3]</sup>。GB 5009.267—2020《食品安全国家标准 食品中碘的测定》自颁布实施以来备受关注,其新增的第一法电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)已在不少实验室得到了验证<sup>[4-6]</sup>。该法操作简单、不易受基质干扰、测定结果准确,在实际应用中优势突出。

在GB 5009.267—2020方法修订和验证过程中,因经费和时间有限,修订者主要关注的是《中国居民补碘指南》<sup>[7]</sup>附录中标明碘含量较高的食品品种,如干海带(含碘量为36240 μg/100 g)、干紫菜(含碘量为4323 μg/100 g)、带鱼(含碘量为40.8 μg/100 g)等海产品,以及部分生物成分标准物质,如蒜粉、紫菜、扇贝、螺旋藻、圆白菜等。对肉类、蛋类、液体奶及膳食等多种含高脂肪、高蛋白、含碘盐的烹饪食品中碘含量测试的方法验证数据并不充分。作为养殖业及乳品企业,严格把控肉、蛋、奶制品中碘含量,对提高产品质量具有重要的现实意义。然而,最近有人依据肉、蛋、奶是由含碘饲料喂养而来,推测它们的碘含量不低,而《中国居民补碘指南》<sup>[7]</sup>给出的碘含量仅是μg/100 g级别,如肉类含碘量在1.9~4.5 μg/100 g之间,蛋类在22.5~233 μg/100 g之间,奶类含碘量在0.9~35.4 μg/100 g之间,因此质疑ICP-MS法测定碘结果严重偏低。同时,王琰等<sup>[8]</sup>通过模拟盐水实验认为高钠盐环境下钠离子会使碘的响应值下降,从而导致测试结果严重偏低。因此,需要进一步研究肉、蛋、液体奶及膳食中碘含量的测定,研究结果对于孕妇、哺乳期妇女、婴幼儿、儿童、甲状腺癌病人等<sup>[9]</sup>特殊膳食需求人群的补碘建议亦有重要参考价值。

因此本研究依据GB 5009.267—2020中的ICP-MS法,补充肉类、蛋类、液体奶及膳食食品中的碘含量测试数据,以验证该法在此类食品中的适用性。同时对比了两种主流前处理方法,比较两者的准确性和优势,以回应存疑的肉、蛋、奶中碘含量问题,以及为后续各实验室进行肉、蛋、奶及膳食中碘元素相关营养学研究提供检测技术支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验试剂

碘单元素标准溶液(GSB04-2834-2011, 1000 mg/L)、Bi、Ge、In、Li、Sc、Tb、Y混合标准溶液(GNM-M070112-2013, 10.0 μg/mL)、Ba、Be、Co、In、Mg混合标准溶液(GNM-M056878-2013, 10.0 μg/mL)、Te标准溶液(GSB 04-1756-2004, 1000 μg/mL)、Re、Rh标准溶液(GNM-M022949-2013, 1000 μg/mL)(国家有色金属及电子材料分析测试中心);水质碘成分分析标准物质(BY400173, 坛墨质检科技股份有限公司);紫菜 GBW10023(GSB-14)、螺旋藻 GBW10025(GSB-16)、扇贝 GBW10024(GSB-15)、蒜粉 GBW10022(GSB-13)等生物成分分析标准物质(地球物理地球化学勘查研究所);婴幼儿配方乳粉中碘定量分析质控样品(QC-IP-701, 中国计量科学研究院);25%四甲基氢氧化铵溶液(tetramethylammonium hydroxide, TMAH)(分析纯,上海晶纯生化科技股份有限公司);30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液(分析纯,广州化学试剂厂);异丙醇(分析纯,上海麦克林生化科技有限公司);本实验所用实验用水为GB/T 6682—2008《分析实验室用水规格和试验方法》规定的一级水。

### 1.2 实验仪器

PQ-MS电感耦合等离子体质谱仪(德国耶拿分析仪器股份公司);DHG-9140A电热鼓风干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司);ELIX3+MINI-Q超纯水机(美国Millipore公司);BA110S电子天平(精度为0.0001 g,德国赛多利斯公司);HNY-350L超声波清洗器(广州市华南超声设备有限公司);V3S025涡旋振荡器(德国IKA公司);HY-4多用调速振荡器(江苏金坛市中大仪器厂);H3-18K台式高速离心机(湖南可成仪器设备有限公司);QSJ-B02X5小熊牌切碎机(佛山小熊电器股份有限公司);0.45 μm水系滤膜(天津市津腾实验设备有限公司)。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 样品种类及来源

随机从广州市生鲜超市采购肉类、蛋类、奶类若干。鲜肉类包含精瘦猪肉、肥瘦质量比例约为1:1的五花肉、鸡胸肉、鸭肉(均已去皮);鲜蛋类包含鸡蛋、鸭蛋、鹅蛋;液态奶类包含利乐包装的蒙牛、伊利纯牛奶。随机从不同餐馆采购熟食,包括老火例汤(液态类膳食混合物)、肉羹(半固态类膳食混合物)、宫保鸡丁(固态类膳食混合物)。采用缩分法将不同超市来源的同一品种样品缩分至1 kg左右,用于样品制备。

#### 1.3.2 样品制备

肉、蛋类取可食用部分匀质、匀浆至均质;膳食食品固体、半固体混合后匀质、匀浆成均质;液体则摇匀备用。

### 1.3.3 试剂及标准溶液配制

提取液(5% TMAH): 量取 100 mL 25%四甲基氢氧化铵水溶液, 用水稀释至 500 mL, 用于样品前处理。稀释液(0.5% TMAH): 量取 10 mL 25%四甲基氢氧化铵水溶液, 用水稀释至 500 mL, 用于标准溶液的配制和样品溶液的稀释。碘标准中间液(10.0 mg/L): 吸取 1.00 mL 碘单元素标准溶液, 用稀释液定容至 100 mL。碘标准使用液(100  $\mu\text{g/L}$ ): 吸取 1.00 mL 碘标准中间液, 用稀释液定容至 100 mL。碘系列标准溶液: 分别吸取适量体积的碘标准使用液, 用稀释液配制质量浓度为 0、0.10、1.00、5.00、10.00、15.00、20.00  $\mu\text{g/L}$  的系列标准溶液。

### 1.3.4 样品处理

#### (1)TMAH 提取法

准确称取 0.5 g 均匀试样于 50 mL 的耐 110  $^{\circ}\text{C}$  塑料离心管中, 加入 5 mL 提取液, 涡旋 1 min, 使样品充分分散均匀, 旋紧盖子, 置于 90  $^{\circ}\text{C}$  恒温干燥箱(每隔半小时取出振摇)提取 3 h, 冷却, 用水定容至 50 mL, 以 5000 r/min 的转速离心 10 min, 用注射器吸取中间层清液, 用 0.45  $\mu\text{m}$  水系滤膜过滤后, 备用, 同时做试剂空白。

#### (2)TMAH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 提取法

准确称取 0.5 g 均匀试样于 50 mL 离心管中, 依次加入 3.0 mL 25% TMAH、1 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 4 mL 水, 振荡混匀。60  $^{\circ}\text{C}$  加热超声提取 3 h, 冷却后定容至 35 mL, 8500 r/min 离心 10 min。置于 -18  $^{\circ}\text{C}$  处冷冻 3 h, 取出后刮去上层脂肪。解冻后, 加入 1~2 滴甲酸溶液, 沉淀蛋白, 8500 r/min 离心 10 min, 取上清液经 0.45  $\mu\text{m}$  水系滤膜过滤, 备用, 同时做试剂空白<sup>[10]</sup>。

### 1.3.5 方法检出限及定量限实验

以 21 次独立消化空白响应值的 3 倍标准差除以标准曲线斜率为检出限, 10 倍标准差除以标准曲线斜率为定量限。以 0.5 g 定容至 50 mL 计算方法检出限及方法定量限。

### 1.3.6 方法准确度实验

#### (1)标准样品及质控样实验

以生物成分分析标准物质扇贝、蒜粉、紫菜、螺旋藻、婴幼儿配方乳粉作为样品, 分别按照 1.3.4 项下的两种方法进行前处理及上机测试, 以进行对比验证。

#### (2)方法回收率实验

以肉、蛋、奶及膳食混合物等 7 种样品为基质, 加入

低、中、高 3 个浓度梯度的碘标准溶液, 每个浓度水平独立进行 3 次实验, 按照 1.3.4 项下的两种方法进行前处理及上机测试, 分析方法回收率。

### 1.3.7 方法精密度实验

#### (1)重复性精密度实验

分别选择肉、蛋、奶及膳食混合物等 8 种样品按照 1.3.4 项下的两种方法同时进行前处理, 并同时制备 7 份平行样品, 分析得到的结果。

#### (2)中间精密度实验

对同批次样品按照方法处理, 由 3 位不同操作者在不同的时间用同一方法和仪器对样品进行测定以考察方法的中间精密度。

### 1.3.8 方法稳定性实验

对同一样品提取液, 在 24、36、48、72 h 用同一台 ICP-MS 分别对其进行测定以考察方法稳定性。

### 1.3.9 仪器参数条件

ICP-MS 的工作参数如下: 射频功率为 1400 W, 等离子体冷却气(Ar)流量为 15.0 L/min, 辅助气(Ar)流量为 1.50 L/min, 载气(Ar)流量为 1.0 L/min, 雾化气(Ar)流量为 1.0 L/min, 碰撞气(He)流量为 80 mL/min, 采样深度为 8 mm, 蠕动泵转速为 0.28 r/s, 雾化室温度为 2  $^{\circ}\text{C}$ , 扫描方式为跳峰, 雾化器类型为同心雾化器, 三通类型为 Y 型。

### 1.3.10 统计分析

采用 SPSS 22.0 软件进行数据处理和统计分析, 统计分析方法应用了配对 *t* 检验, 取  $P < 0.05$  为差异有统计学意义。

## 2 结果与分析

### 2.1 线性范围及相关系数、回归方程、检出限及定量限

TMAH 提取法、TMAH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 提取法两种前处理方法所对应的碘的线性范围及相关系数、回归方程、检出限及定量限如表 1 所示。

### 2.2 方法准确度

#### 2.2.1 标准样品及质控样结果

以生物成分分析标准物质扇贝、蒜粉、紫菜、螺旋藻、婴幼儿配方乳粉作为样品, 分别按照 1.3.4 项下的两种方法进行前处理及上机测试, 以进行对比验证, 如表 2 所示, 两种前处理方法的碘含量测定结果均在证书值范围内。

表 1 TMAH 提取法及 TMAH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 提取法测碘的线性系数、回归方程、检出限及定量限

Table 1 Linear coefficients, regression equations, detection limits and quantitative limits of iodine measured by TMAH method and TMAH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> method

方法	线性范围/( $\mu\text{g/L}$ )	相关系数	回归方程	检出限/(mg/kg)	定量限/(mg/kg)
TMAH 提取法	0~20.00	0.9999	$Y=12470X+1701.0$	0.003	0.009
TMAH-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 提取法	0~20.00	0.9998	$Y=10900X+2973.3$	0.004	0.014

## 2.2.2 方法回收率

如表 3 所示, 7 种食品分别按照 1.3.4 项下的方法进行加标实验, 两种前处理方法测得的样品低浓度加标回收率范围为 93.8%~108.0%; 中浓度加标回收率范围为

95.8%~108.0%; 高浓度加标回收率范围为 97.7%~106.0%。均满足 GB/T 27404—2008《实验室质量控制规范食品理化检测》附录 F 中不同加标浓度对样品回收率的要求。

表 2 TMAH 提取法及 TMAH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 提取法测定碘标准物质结果(*n*=3)  
Table 2 Results of determination of iodine reference materials by TMAH method and TMAH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> method (*n*=3)

标准物质名称及编号	TMAH 提取法		TMAH-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 提取法		证书值/(mg/kg)
	样品含量/(mg/kg)	精密度/%	样品含量/(mg/kg)	精密度/%	
扇贝 GSB-15	1.81	1.5	1.79	2.0	1.83±0.32
蒜粉 GSB-13	0.503	1.3	0.496	1.6	0.57±0.09
紫菜 GSB-14	75.6	3.8	74.9	2.7	79±8
螺旋藻 GSB-16	0.436	0.8	0.428	2.0	0.54±0.19
婴幼儿配方乳粉 QC-IP-701	1.52	3.2	1.65	0.9	1.507±0.209

表 3 TMAH 提取法及 TMAH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 提取法测定碘的加标回收率(*n*=3)  
Table 3 Spiked recoveries of iodine determined by TMAH method and TMAH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> method (*n*=3)

样品名称	本底含量/(mg/kg)	加标量/(μg/g)	TMAH 提取法			TMAH-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 提取法		
			样品含量/(mg/kg)	精密度/%	回收率/%	样品含量/(mg/kg)	精密度/%	回收率/%
五花肉	0.005	0.199	0.162	8.9	98.4	0.152	7.9	96.1
		0.398	0.320	6.6	98.8	0.330	5.5	102.0
		0.789	0.709	4.4	101.0	0.723	8.9	106.0
精瘦肉	0.004	0.189	0.164	2.3	102.0	0.158	8.0	100.0
		0.386	0.346	1.4	107.0	0.350	9.5	108.0
		0.796	0.616	3.8	104.0	0.604	5.5	101.0
鸭蛋	0.175	0.490	0.634	4.6	101.0	0.643	3.7	101.0
		0.984	1.030	6.7	97.1	1.080	4.8	102.0
		1.470	1.580	7.2	106.0	1.380	1.1	101.0
蒙牛纯牛奶	0.304	0.391	0.707	2.5	104.0	0.711	3.7	108.0
		0.796	1.110	6.8	106.0	1.050	2.1	95.8
		1.130	1.460	5.8	102.0	1.410	5.2	97.7
宫保鸡丁	0.161	0.199	0.293	1.9	97.1	0.299	1.6	94.7
		0.393	0.440	2.9	98.5	0.438	3.4	105.0
		0.788	0.780	4.0	106.0	0.772	5.1	101.0
肉羹	0.061	0.255	0.288	3.1	103.0	0.287	6.7	103.0
		0.498	0.523	6.3	107.0	0.500	2.5	105.0
		1.410	1.260	0.5	101.0	1.260	1.5	101.0
老火例汤	0.112	0.259	0.245	1.8	93.8	0.240	3.0	97.2
		0.696	0.469	1.8	102.0	0.479	2.0	104.0
		1.290	0.760	1.3	99.4	0.750	1.2	98.0

## 2.3 方法精密度

### 2.3.1 重复性精密度

精密度实验结果见表4。依据相关标准,规定碘在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的20%,故两种前处理方法的精密度均满足要求。经配对样本 $t$ 检验,在 $\alpha=0.05$ 的水平下,两种提取方法的测定值无显著性差异 $[t=-0.051 < t_{0.05}(7)=2.365, P=0.961]$ ;两组精密度值亦无显著性差异 $[t=-0.484 < t_{0.05}(7)=2.365, P=0.643]$ 。

表4 TMAH提取法及TMAH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>提取法测定碘的精密度( $n=7$ )  
Table 4 Precision results of iodine determination by TMAH method and TMAH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> method ( $n=7$ )

样品名称	TMAH 提取法		TMAH-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 提取法	
	样品含量/(mg/kg)	精密度/%	样品含量/(mg/kg)	精密度/%
鸭肉	0.016	5.2	0.016	9.2
鸡胸肉	0.004	7.0	0.004	5.7
鸡蛋	0.316	7.5	0.329	8.4
鹅蛋	0.378	4.4	0.369	2.6
伊利纯牛奶	0.259	0.2	0.262	0.4
宫保鸡丁	0.159	3.5	0.163	3.0
肉羹	0.062	2.4	0.060	2.0
老火例汤	0.116	0.5	0.108	1.9

### 2.3.2 中间精密度

经统计,中间精密度相对标准偏差(relative standard

deviations, RSDs)在1.5%~3.8%之间,均小于4%。说明这两种方法的中间精密度均较好,满足日常批量肉、蛋、奶及膳食中碘含量的测定要求。

## 2.4 稳定性

经统计,稳定性 RSDs 在 2.9%~3.9%之间,均小于4%。说明这两种方法样品稳定性较好,可以放置至少72 h,满足日常批量肉、蛋、奶及膳食中碘含量的测定要求。有文献<sup>[11]</sup>指出消解溶液可以放置一个月,后续研究可以延长放置时间观察溶液稳定性。

## 3 讨论

### 3.1 文献报道的碘含量测定的前处理方法及本研究的选择

近年来国内外标准及相关科技文献测定碘含量的基质主要为食盐、海产品及植物性的食品,而对于脂肪、蛋白质含量较高的肉类、蛋类、奶类及膳食食品中碘含量测试的研究较少。相关研究见表5。

通常情况下,ICP-MS测定的是酸消解的样品,在酸性介质中,挥发性很强的HI转化为I<sub>2</sub>,容易吸附在雾化室及管道中,产生记忆效应,导致信号不稳定、回收率偏低<sup>[26]</sup>。酸消化碘回收率只达到40%~60%,而碱消解碘的回收率则可达100%附近<sup>[27]</sup>。因此,测定碘时通常选择碱溶液进行前处理,如加入氨溶液形成非挥发性物质NH<sub>4</sub>I,再经过ICP-MS测定<sup>[28]</sup>。

表5 文献报道的碘含量测定的前处理方法及分析方式

Table 5 Pretreatment methods and analysis methods of iodine content determination reported in the literature

序号	样品基质	前处理方法	提取溶液体系	分析方法	报道年份	报道类型
1	食品	(85±5) °C烘箱加热 3 h	5% TMAH	ICP-MS	2020 <sup>[1]</sup>	国内标准
2	食品	(90±3) °C烘箱加热 3 h	5% TMAH	ICP-MS	2007 <sup>[2]</sup>	国际标准
3	奶粉、食盐	超声提取	40%水-60%乙腈	IC	2013 <sup>[3]</sup>	行业标准
4	肉类食品	60 °C超声提取 3 h	8.6% TMAH+2.9% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	ICP-MS	2014 <sup>[10]</sup>	科技文献
5	紫菜	60 °C超声提取 2 h	5% TMAH	ICP-MS	2019 <sup>[12]</sup>	科技文献
6	配方乳粉	超声提取 1 h	0.4% NH <sub>4</sub> OH	ICP-MS	2014 <sup>[13]</sup>	科技文献
7	藻类植物	微波消解	5% HNO <sub>3</sub> +12% NH <sub>4</sub> OH	ICP-MS	2018 <sup>[14]</sup>	科技文献
8	紫菜	微波消解	10% NH <sub>4</sub> OH	ICP-MS	2010 <sup>[15]</sup>	科技文献
9	饮料	超声提取 3 h	15% TMAH+4% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	ICP-MS	2010 <sup>[16]</sup>	科技文献
10	海藻	微波矿化消解	1 mol/L NH <sub>4</sub> SCN-0.69% HNO <sub>3</sub>	ICP-MS	2016 <sup>[17]</sup>	科技文献
11	牛奶	90 °C水浴提取 1 h	0.6% NH <sub>4</sub> OH	ICP-MS	2019 <sup>[18]</sup>	科技文献
12	鱼	60 °C烘箱过夜	0.5% TMAH	ICP-MS	2017 <sup>[19]</sup>	科技文献
13	植物	微波消解	0.1% TMAH	ICP-MS	2017 <sup>[20]</sup>	科技文献
14	虾肉	微波诱导燃烧	1% TMAH	ICP-MS	2014 <sup>[21]</sup>	科技文献

表 5(续)

序号	样品基质	前处理方法	提取溶液体系	分析方法	报道年份	报道类型
15	牛奶	涡旋提取	1% NH <sub>4</sub> OH	ICP-MS	2018 <sup>[22]</sup>	科技文献
16	蔬菜、食盐	超声提取 5 min	3% NH <sub>4</sub> OH	ICP-OES	2017 <sup>[23]</sup>	科技文献
17	海藻	微波消解	80%王水	ICP-OES	2021 <sup>[24]</sup>	科技文献
18	总膳食	湿法消解	10 mL HNO <sub>3</sub> +20 mL H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +5.5 mL HClO <sub>4</sub>	分光光度计	2018 <sup>[25]</sup>	科技文献
19	鱼	干灰化法	4% KOH	GC-MS	2017 <sup>[19]</sup>	科技文献

注: 注 1: 数据来源: GB 5009.267—2020; 注 2: 数据来源: 2020 年美国农业部人类营养中心对食品中碘元素本底的基础调查; 注 3: 数据来源: SN/T 3727—2013《出口食品中碘含量的测定 离子色谱法》; 电感耦合等离子体-发射光谱法(inductively coupled plasma-optical emission spectrometry, ICP-OES); 气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS); 离子色谱法(ion chromatography, IC)。

目前国际及国内有两种主流的碱溶液前处理方式, 分别为 TMAH 提取法与 TMAH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 提取法。本研究对比了这两种提取法的结果。首先, 从前处理过程直观上看, 在 TMAH 提取法中, 一部分样品溶液在 90 °C 烘箱加热消解时, 由最初的无色透明变为深棕褐色, 而 TMAH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 提取法则由于加入了 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 有一定脱色作用, 最终提取溶液颜色基本都为无色。虽然两种溶液颜色形态存在一定差异, 但碘含量测定结果没有显著差异。而且要注意 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 加入量过大时, 反应剧烈, 在超声提取过程中溶液易溢出, 导致结果偏低<sup>[29]</sup>。其次, 从时效性上评价, TMAH 提取法在实验效率及消耗时长方面优于 TMAH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 提取法, 且更加节约试剂, 也减少了转移样液所消耗的试管数量。再者, 从检出限方面, 本研究方法检出限为 0.003 mg/kg, 低于国家标准方法中给出的检出限 0.010 mg/kg, 也低于 TMAH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 提取法的 0.004 mg/kg。最后, 从测试的准确度、精密度及稳定性等方面分析, 两种前处理方法的测试结果并无显著性差异。

### 3.2 称样量的选择

当称样量为 0.100 g 时, 样品代表性不足, 会影响测定值精密度; 当称样量为 1.000 g 以上时, 样品量过多、与碱反应时间过长、碱需要量大, 未消解的粉末易沉积于消解管底部, 导致消解不完全。为了保证结果准确性, 所以本研究选择 0.500~0.800 g 作为称样量。

### 3.3 ICP-MS 测定条件的选择

#### 3.3.1 反应池模式的选择

<sup>127</sup>I 在质谱中没有明显的多原子离子干扰, 但内标元素 <sup>103</sup>Rh 存在如 <sup>40</sup>Ar<sup>63</sup>Cu<sup>+</sup>、<sup>36</sup>Ar<sup>67</sup>Zn<sup>+</sup>、<sup>87</sup>Sr<sup>16</sup>O<sup>+</sup>、<sup>87</sup>Rb<sup>16</sup>O<sup>+</sup>、<sup>206</sup>Pb<sup>2+</sup>等多原子离子和双电荷的干扰, 因此 ICP-MS 测定碘元素选择使用流速为 80 mL/min 的氦气碰撞池模式以消除干扰。

#### 3.3.2 内标元素的选择

常见的内标元素有铈、铈、铟、碲、铼等, 因为碘质量数为 127, 铈质量数为 103, 两者质量数接近, 且电离能接

近, 故推荐选用 <sup>103</sup>Rh 作为内标溶液元素, 使用时用 0.5% TMAH 溶液配制质量浓度为 100.0 μg/L 的内标溶液。FECHER 等<sup>[30]</sup>选择碲作为内标, 因为它的电离能更高, 更接近碘的电离能, 但考虑其同位素较多, 作为内标不稳定, 易导致回收率不稳定<sup>[31]</sup>, 故本研究未选择其作为内标。

张妮娜等<sup>[10]</sup>报道采用 1% 硝酸溶液配制内标溶液。本研究对比了酸和碱介质配制的内标溶液, 发现采用酸介质, 碘在管路中的记忆效应比碱介质更加明显, 不同样品之间需要设置更长的冲洗时间, 背景信号才能降到接近空白值, 故本研究选择采用 0.5% TMAH 溶液<sup>[4]</sup>配制内标溶液, 同时添加 3% 的异丙醇<sup>[17]</sup>消除有机物的干扰。

### 3.4 肉、蛋、奶及混合膳食中碘含量值

依据《中国居民补碘指南》<sup>[7]</sup>, 肉类碘本底范围为 0.019~0.045 mg/kg、蛋类为 0.225~2.33 mg/kg、奶及奶制品类为 0.009~0.354 mg/kg。依据 2020 年美国农业部人类营养中心对食品中碘元素本底的基础调查, 肉类碘本底范围为 0.002~0.081 mg/kg、蛋类为 0.140~1.15 mg/kg、液体全脂奶类为 0.176~0.838 mg/kg、混合膳食为 0.001~0.269 mg/kg。本研究随机于市场购买的肉类、蛋类、奶类及混合膳食中碘含量的测定值与上述国内外文献中对应品种碘含量数值吻合。

因此, 基于碘元素在不同食物中含量存在差异<sup>[32]</sup>, 通过参考 GB 5009.267—2020 中的电感耦合等离子体质谱法, 本研究所增加的对肉、蛋、奶及膳食食品的高蛋白、高脂肪或含碘盐<sup>[33]</sup>样品前处理方法及上机测试的补充实验结果可知, 存在质疑的 ICP-MS 法测定碘结果严重偏低及含碘饲料导致人体碘富集风险的质疑并不成立, 《中国居民补碘指南》<sup>[7]</sup>中肉、蛋、奶的碘含量数据可靠, ICP-MS 法测定肉、蛋、奶及膳食食品类中碘含量的方法准确可靠。

## 4 结论

本研究采用 GB 5009.267—2020 第一法电感耦合等离子体质谱法, 补充测定了肉、蛋、奶及膳食中碘含量的数

据。本方法检出限为 0.003 mg/kg,能低至国家标准方法检出限的 1/3;对肉、蛋、奶及膳食进行低、中、高 3 个梯度浓度加标实验,回收率良好;重复性和再现性 RSDs 均小于 4%;对婴幼儿配方乳粉、蒜粉、紫菜、螺旋藻、扇贝标准物质进行了分析,结果与标准参考值吻合,精密性 RSDs 小于 5%。碱提取-ICP-MS 法测定肉、蛋、奶、膳食等多种含高脂肪、高蛋白、含碘盐的动物性食品中的碘元素含量实用性强、结果准确、方法简便。尤其采用 TMAH 法,便于批量化前处理、选择性和灵敏度好,具有快速、准确、节约试剂、耗材和分析时间等优点,在大批量样品处理时更具备优势,适用于包括肉、蛋、奶及膳食等各种食品中碘元素的测定。

### 参考文献

- [1] 王春萍,郭琴,殷敏,等. 2020 年威海市统一供餐学校儿童碘营养水平调查分析[J]. 中国地方病防治, 2021, 10(36): 441-447.  
WANG CP, GUO Q, YIN M, *et al.* Investigation and analysis on iodine nutrition level of children in unified feeding schools in Weihai in 2020 [J]. Chin J Ctrl Endem Dis, 2021, 10(36): 441-447.
- [2] 武伦玮,刘丽君,段国霞,等. 乳及乳制品中碘含量及检测技术研究进展[J]. 乳业科学与技术, 2021, 44(5): 63-67.  
WU LW, LIU LJ, DUAN GX, *et al.* Progress in analytical techniques for iodine in milk and dairy products [J]. J Dairy Sci Technol, 2021, 44(5): 63-67.
- [3] 李金英,孙嘉亿,张旭,等. 碘的质谱测量方法研究进展[J]. 质谱学报, 2021, 9(42): 533-551.  
LI JY, SUN JY, ZHANG X, *et al.* Research progress of mass spectrometry methods for iodine [J]. J Chin Mass Spectr Soc, 2021, 9(42): 533-551.
- [4] 姜杰,张慧敏,林凯,等. 碱提取-电感耦合等离子体质谱法测定食品中的碘[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(6): 2235-2239.  
JIANG J, ZHANG HM, LIN K, *et al.* Determination of iodine content in food by inductively coupled plasma-mass spectrometry with alkali extraction [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(6): 2235-2239.
- [5] 赵宇明,董广彬,苗蕾,等. 肉及肉制品碘含量检测新方法的验证[J]. 肉类工业, 2021, (1): 40-43.  
ZHAO YM, DONG GB, MIAO L, *et al.* Verification of a new method for detection of content of iodine in meat and meat products [J]. Meat Ind, 2021, (1): 40-43.
- [6] 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.
- [7] 中华医学会地方病学分会, 中国营养学会. 中华医学会内分泌学分会. 中国居民补碘指南[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2018.  
Chinese Medical Association Endocrinology Branch, Chinese Nutrition Society. Chinese Medical Association Endocrinology Branch. Guidelines for Chinese Residents' Iodine Supplement [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 2018.
- [8] 王琰,苏跃,侯伟雄,等. ICP-MS 法测定高钠盐水中碘含量的结果误差分析[J]. 化工管理, 2021, (11): 19-22.  
WANG Y, SU Y, HOU WX, *et al.* Error analysis for determination of iodine by ICP-MS [J]. Chem Manag, 2021, (11): 19-22.
- [9] 卢伟霞,李欣容,李倩,等. 2020 年郑州市重点人群碘营养状况分析[J]. 中国地方病防治, 2021, 10(36): 454-456.  
LU WX, LI XR, LI Q, *et al.* Analysis of iodine nutrition status of key population in Zhengzhou in 2020 [J]. Chin J Control Endem Dis, 2021, 10(36): 454-456.
- [10] 张妮娜,刘丽萍,吴可欣,等. 电感耦合等离子体-质谱法测定居民肉肉类膳食中碘的方法研究[J]. 中国食品卫生杂志, 2014, 26(2): 153-155.  
ZHANG NN, LIU LP, WU KX, *et al.* Determination of dietary iodine in meat by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Chin J Food Hyg, 2014, 26(2): 153-155.
- [11] PICOLATO RS, DONEDA M, FLORES ELM, *et al.* Simultaneous determination of bromine and iodine in milk powder for adult and infant nutrition by plasma based techniques after digestion using microwave-induced combustion [J]. Spectrochim Acta Part B Atom Spectroscop, 2015, 107: 86-92.
- [12] 皮胜涛,朱国柱. 超声萃取-ICP-MS 法测定紫菜中碘的含量[J]. 食品安全导刊, 2019, (10): 66-68.  
PI ST, ZHU GZ. Determination of iodine in laver by ultrasonic extraction-ICP-MS method [J]. Chin Food Saf Magaz, 2019, (10): 66-68.
- [13] 李宗芮,张文皓,张帅. 超声水提法-ICP-MS 检测配方乳粉中碘的含量[J]. 食品质量安全检测学报, 2014, 5(12): 3898-3902.  
LI ZR, ZHANG WH, ZHANG S. Determination of iodine in powdered formulas by inductively coupled plasma-mass spectrometry-the extraction with water by ultrasonic [J]. J Food Saf Qual, 2014, 5(12): 3898-3902.
- [14] 丁玉龙,葛宇,雷涛,等. 微波消解-ICP-MS 法测定藻类植物中总碘[J]. 食品工业, 2018, 39(5): 309-312.  
DING YL, GE Y, LEI T, *et al.* Determination of total iodine in phycophyta by inductively coupled plasma-mass spectrometry with microwave digestion [J]. Food Ind, 2018, 39(5): 309-312.
- [15] 王瑞敏. 电感耦合等离子体质谱法-ICP-MS-测定紫菜中微量碘[J]. 饮料工业, 2010, 13(12): 20-22.  
WANG RM. Determination of trace iodine in porphyra by inductively coupled plasma mass spectrometry-ICP-MS [J]. Beverage Ind, 2010, 13(12): 20-22.
- [16] 吕超,刘丽萍,谭玲. 电感耦合等离子体质谱法测定饮料、啤酒及果汁中的碘[J]. 中国食品卫生杂志, 2010, 22(4): 347-350.  
LV C, LIU LP, TAN L. Determination of iodine in beverage, beer and fruit juice by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chin J Food Hyg, 2010, 22(4): 347-350.
- [17] BADOCCO D, MARCO VD, PIOVAN A, *et al.* A procedure for the quantification of total iodine by inductively coupled plasma mass spectrometry, and its application to the determination of iodine in algae sampled in the lagoon of Venice [J]. Anal Methods, 2016, (8): 7545-7551.
- [18] NIERO G, FRANZOI M, VIGOLO V, *et al.* Validation of a gold standard method for iodine quantification in raw and processed milk, and its variation in different dairy species [J]. J Dairy Sci, 2019, 102(6): 4808-4815.
- [19] 三宅大輔,坊垣晓代,徳田千晴,等. 日本食品標準成分表における魚類中ヨウ素の新規分析法[J]. Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi, 2017, 6(64): 312-318.  
DAISUKE M, AKIRA F, CHIHARU T, *et al.* A new analytical method for

- measuring total iodine content in fish for the standard tables of food composition in Japan [J]. *Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi*, 2017, 6(64): 312–318.
- [20] ANA JRJNK, GERM HVS. Determination of iodine in plants by ICP-MS after alkaline microwave extraction [J]. *Microchem J*, 2018, 3(137): 355–362.
- [21] HARTWIG CA, TORALLES IG, CRIZEL MG, *et al.* Determination of bromine and iodine in shrimp and its parts by ICP-MS after decomposition using microwave-induced combustion [J]. *Anal Methods*, 2014, 6(18): 7540.
- [22] DUBASCOUX S, ANDREY D, VIGO M, *et al.* Validation of a dilute and shoot method for quantification of 12 elements by inductively coupled plasma tandem mass spectrometry in human milk and in cow milk preparations [J]. *J Trace Elem Med Biol*, 2018, 49: 19–26.
- [23] LIMCHOOWONG N, SRICHAROEN P, TECHAWONGSTIEN S, *et al.* A green extraction of trace iodine in table salts, vegetables, and food products prior to analysis by inductively coupled plasma optical emission spectrometry [J]. *J Braz Chim Soc*, 2017, 4(28): 540–546.
- [24] MILINOVIC J, RODRIGUES C, DINIZ M, *et al.* Determination of total iodine content in edible seaweeds: Application of inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy [J]. *Algal Res*, 2021, 53: 102149.
- [25] TODOROV TI, SMITH T, ABDALLA A, *et al.* Comparison of ICP-MS and spectrophotometry methods for the analysis of iodine in 2013 US FDA total diet study samples [J]. *Food Anal Methods*, 2018, 11(11): 3211–3223.
- [26] TODOROV TI, GRAY PJ. Analysis of iodine in food samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Food Addit Contam A*, 2016, 33(2): 282–290.
- [27] LEHNER AF, ZYSKOWSKI J, JOHNSON M, *et al.* Improved accuracy in measurement of iodine in animal feeds by ICP-MS with alkaline dissolution [J]. *Anim Feed Sci Technol*, 2021, 272: 114781.
- [28] BRIX K, HEIN C, SANDER JM, *et al.* Simultaneous quantification of iodine and high valent metals via ICP-MS under acidic conditions in complex matrices [J]. *Talanta*, 2017, 167: 532–536.
- [29] 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 Chin Mass Spectr Soc*, 2010, 31(3): 138–142.
- [30] FECHER PA, GOLDMANN I, NAGENGAST A. Determination of iodine in food samples by inductively coupled plasma mass spectrometry after alkaline extraction [J]. *J Anal Atom Spectrom*, 1998, 13(9): 977–982.
- [31] HUYNH D, ZHOU SJ, GIBSON R, *et al.* Validation of an optimized method for the determination of iodine in human breast milk by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICPMS) after tetramethylammonium hydroxide extraction [J]. *J Trace Elem Med Biol*, 2015, 29: 75–82.
- [32] TODOROV TI, KIM Y, SAM JF, *et al.* Inductively coupled plasma-mass spectrometric determination of iodine in food using tetramethyl ammonium hydroxide extraction—results from a U.S. food and drug administration level 3 interlaboratory study [J]. *J AOAC Int*, 2019, 102(4): 1194–1198.
- [33] 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]. *J Salt Sci Chem Ind*, 2013, 42(3): 35–37.

(责任编辑: 张晓寒 韩晓红)

### 作者简介



周瑞妮, 助理工程师, 主要研究方向为食品检测与元素分析。  
E-mail: zhouruni@foxmail.com



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