



中华人民共和国国家标准

GB 5009.267—2016

食品安全国家标准 食品中碘的测定

2016-12-23 发布

2017-06-23 实施

中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会
国家食品药品监督管理总局 发布

前 言

本标准代替 GB 5413.23—2010《食品安全国家标准 婴幼儿食品和乳品中碘的测定》、SC/T 3010—2001《海带中碘含量的测定》、WS 302—2008《食物中碘的测定 砷铈催化分光光度法》。

本标准与以上标准相比,主要变化如下:

- 标准名称修改为“食品安全国家标准 食品中碘的测定”;
- 修改了氧化还原滴定法的试样制备和前处理方法;
- 增加了氧化还原滴定法的检出限。

食品安全国家标准

食品中碘的测定

1 范围

本标准规定了食品中碘含量的测定方法。

第一法氧化还原滴定法适用于海带、紫菜、裙带菜等藻类及其制品中碘的测定。

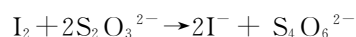
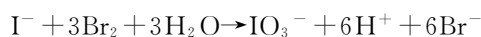
第二法砷铈催化分光光度法适用于粮食、蔬菜、水果、豆类及其制品、乳及其制品、肉类、鱼类、蛋类等食品中碘的测定。

第三法气相色谱法适用于婴幼儿食品和乳品中碘的测定。

第一法 氧化还原滴定法

2 原理

样品经炭化、灰化后,将有机碘转化为无机碘离子,在酸性介质中,用溴水将碘离子氧化成碘酸根离子,生成的碘酸根离子在碘化钾的酸性溶液中被还原析出碘,用硫代硫酸钠溶液滴定反应中析出的碘。



3 试剂和材料

除非另有说明,本方法所用试剂均为分析纯,水为 GB/T 6682 规定的三级水。

3.1 试剂

3.1.1 无水碳酸钠(Na_2CO_3)。

3.1.2 液溴(Br_2)。

3.1.3 硫酸(H_2SO_4)。

3.1.4 甲酸钠(CHNaO_2)。

3.1.5 硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)。

3.1.6 碘化钾(KI)。

3.1.7 甲基橙($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{SO}_3\text{Na}$)。

3.1.8 可溶性淀粉。

3.2 试剂配制

3.2.1 碳酸钠溶液(50 g/L):称取 5 g 无水碳酸钠,溶于 100 mL 水中。

3.2.2 饱和溴水:量取 5 mL 液溴置于涂有凡士林的塞子的棕色玻璃瓶中,加水 100 mL,充分振荡,使

其成为饱和溶液(溶液底部留有少量溴液,操作应在通风橱内进行)。

3.2.3 硫酸溶液(3 mol/L):量取 180 mL 硫酸,缓缓注入盛有 700 mL 水的烧杯中,并不断搅拌,冷却至室温,用水稀释至 1 000 mL,混匀。

3.2.4 硫酸溶液(1 mol/L):量取 57 mL 硫酸,按 3.2.3 方法配制。

3.2.5 碘化钾溶液(150 g/L):称取 15.0 g 碘化钾,用水溶解并稀释至 100 mL,贮存于棕色瓶中,现用现配。

3.2.6 甲酸钠溶液(200 g/L):称取 20.0 g 甲酸钠,用水溶解并稀释至 100 mL。

3.2.7 硫代硫酸钠标准溶液(0.01 mol/L):按 GB/T 601 中的规定配制及标定。

3.2.8 甲基橙溶液(1 g/L):称取 0.1 g 甲基橙粉末,溶于 100 mL 水中。

3.2.9 淀粉溶液(5 g/L):称取 0.5 g 淀粉于 200 mL 烧杯中,加入 5 mL 水调成糊状,再倒入 100 mL 沸水,搅拌后再煮沸 0.5 min,冷却备用,现用现配。

4 仪器和设备

4.1 组织捣碎机。

4.2 高速粉碎机。

4.3 分析天平:感量为 0.1 mg。

4.4 电热恒温干燥箱。

4.5 马弗炉: ≥ 600 °C。

4.6 瓷坩埚:50 mL。

4.7 可调电炉:1 000 W。

4.8 碘量瓶:250 mL。

4.9 棕色酸式滴定管:25 mL,最小刻度为 0.1 mL。

4.10 微量酸式滴定管:1 mL,最小刻度为 0.01 mL。

5 分析步骤

5.1 试样制备

5.1.1 干样品经高速粉碎机粉碎,通过孔径为 425 μ m 的标准筛,避光密闭保存或低温冷藏。

5.1.2 鲜、冻样品取可食部分匀浆后,密闭冷藏或冷冻保存。

5.1.3 海藻浓缩汁或海藻饮料等液态样品,混匀后取样。

5.2 试样分析

5.2.1 称取试样 2 g~5 g(精确至 0.1 mg),置于 50 mL 瓷坩埚中,加入 5 mL~10 mL 碳酸钠溶液,使充分浸润试样,静置 5 min,置于 101 °C~105 °C 电热恒温干燥箱中干燥 3 h,将样品烘干,取出。

5.2.2 在通风橱内用电炉加热,使试样充分炭化至无烟,置于 550 °C \pm 25 °C 马弗炉中灼烧 40 min,冷却至 200 °C 左右,取出。在坩埚中加入少量水研磨,将溶液及残渣全部转入 250 mL 烧杯中,坩埚用水冲洗数次并入烧杯中,烧杯中溶液总量约为 150 mL~200 mL,煮沸 5 min。

5.2.3 对于碘含量较高的样品(海带及其制品等),将 5.2.2 得到的溶液及残渣趁热用滤纸过滤至 250 mL 容量瓶中,烧杯及漏斗内残渣用热水反复冲洗,冷却,定容。然后准确移取适量滤液于 250 mL 碘量瓶中,备用。

5.2.4 对于其他样品,将 5.2.2 得到的溶液及残渣趁热用滤纸过滤至 250 mL 碘量瓶中,备用。

5.2.5 在碘量瓶中加入 2 滴~3 滴甲基橙溶液,用 1 mol/L 硫酸溶液调至红色,在通风橱内加入 5 mL

饱和溴水,加热煮沸至黄色消失。稍冷后加入 5 mL 甲酸钠溶液,在电炉上加热煮沸 2 min,取下,用水浴冷却至 30 ℃以下,再加入 5 mL 3 mol/L 硫酸溶液,5 mL 碘化钾溶液,盖上瓶盖,放置 10 min,用硫代硫酸钠标准溶液滴定至溶液呈浅黄色,加入 1 mL 淀粉溶液,继续滴定至蓝色恰好消失。同时做空白试验,分别记录消耗的硫代硫酸钠标准溶液体积 V 、 V_0 。

6 分析结果表述

试样中碘的含量按公式(1)计算:

$$X_1 = \frac{(V - V_0) \times c \times 21.15 \times V_1}{V_2 \times m_1} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

X_1 ——试样中碘的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

V ——滴定样液消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_0 ——滴定试剂空白消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

c ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

21.15——与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准滴定溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1.000 \text{ mol/L}$] 相当的碘的质量,单位为毫克(mg);

V_1 ——碘含量较高样液的定容体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——移取碘含量较高滤液的体积,单位为毫升(mL);

m_1 ——样品的质量,单位为克;

1 000——单位换算系数。

结果保留至小数点后一位。

7 精密度

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 10%。

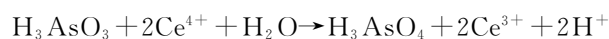
8 其他

方法检出限为 1.4 mg/kg。

第二法 砷铈催化分光光度法

9 原理

采用碱灰化处理试样,使用碘催化砷铈反应,反应速度与碘含量成定量关系。



反应体系中, Ce^{4+} 为黄色, Ce^{3+} 为无色,用分光光度计测定剩余 Ce^{4+} 的吸光度值,碘含量与吸光度值的对数成线性关系,计算试样中碘的含量。

10 试剂和材料

除非另有说明,本方法所用试剂均为分析纯,水为 GB/T 6682 规定的二级水。

10.1 试剂

- 10.1.1 无水碳酸钾(K_2CO_3)。
- 10.1.2 硫酸锌($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)。
- 10.1.3 氯酸钾(KClO_3)。
- 10.1.4 硫酸(H_2SO_4):优级纯。
- 10.1.5 氢氧化钠(NaOH)。
- 10.1.6 三氧化二砷(As_2O_3)。
- 10.1.7 氯化钠(NaCl):优级纯。
- 10.1.8 硫酸铈铵 $[(\text{Ce}(\text{NH}_4)_4(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ 或 $[(\text{Ce}(\text{NH}_4)_4(\text{SO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O})]$ 。

10.2 试剂配制

- 10.2.1 碳酸钾-氯化钠混合溶液:称取 30 g 无水碳酸钾和 5 g 氯化钠,溶于 100 mL 水中。常温下可保存 6 个月。
- 10.2.2 硫酸锌-氯酸钾混合溶液:称取 5 g 氯酸钾于烧杯中,加入 100 mL 水,加热溶解,加入 10 g 硫酸锌,搅拌溶解。常温下可保存 6 个月。
- 10.2.3 硫酸溶液(2.5 mol/L):量取 140 mL 硫酸缓缓注入盛有 700 mL 水的烧杯中,并不断搅拌,冷却至室温,用水稀释至 1 000 mL,混匀。
- 10.2.4 亚砷酸溶液(0.054 mol/L):称取 5.3 g 三氧化二砷、12.5 g 氯化钠和 2.0 g 氢氧化钠置于 1 L 烧杯中,加水约 500 mL,加热至完全溶解后冷却至室温,再缓慢加入 400 mL 2.5 mol/L 硫酸溶液,冷却至室温后用水稀释至 1 L,贮存于棕色瓶中。常温下可保存 6 个月。(三氧化二砷以及配制的亚砷酸溶液均为剧毒品,应遵守有关剧毒品的操作规程。)
- 10.2.5 硫酸铈铵溶液(0.015 mol/L):称取 9.5 g 硫酸铈铵 $[(\text{Ce}(\text{NH}_4)_4(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})]$ 或 10.0 g $[(\text{Ce}(\text{NH}_4)_4(\text{SO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O})]$,溶于 500 mL 2.5 mol/L 硫酸溶液中,用水稀释至 1 L,贮存于棕色瓶中。常温下可避光保存 3 个月。
- 10.2.6 氢氧化钠溶液(2 g/L):称取 4.0 g 氢氧化钠溶于 2 000 mL 水中。

10.3 标准品

碘化钾(KI):优级纯。

10.4 碘标准溶液配制

- 10.4.1 碘标准储备液(100 $\mu\text{g}/\text{mL}$):准确称取 0.130 8 g 碘化钾(经硅胶干燥器干燥 24 h)于 500 mL 烧杯中,用氢氧化钠溶液溶解后全量移入 1 000 mL 容量瓶中,用氢氧化钠溶液定容。置于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱内可保存 6 个月。
- 10.4.2 碘标准中间溶液(10 $\mu\text{g}/\text{mL}$):准确吸取 10.00 mL 碘标准储备液置于 100 mL 容量瓶中,用氢氧化钠溶液定容。置于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱内可保存 3 个月。
- 10.4.3 碘标准系列工作液:准确吸取碘标准中间溶液 0 mL、0.5 mL、1.0 mL、2.0 mL、3.0 mL、4.0 mL、5.0 mL 分别置于 100 mL 容量瓶中,用氢氧化钠溶液定容,碘含量分别为 0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、50 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、200 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、300 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、400 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、500 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。置于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱内可保存 1 个月。

11 仪器

- 11.1 马弗炉: ≥ 600 $^{\circ}\text{C}$ 。

- 11.2 恒温水浴箱:30 °C±0.2 °C。
- 11.3 分光光度计:配有 1 cm 比色杯。
- 11.4 瓷坩埚:30 mL。
- 11.5 电热恒温干燥箱。
- 11.6 可调电炉:1 000 W。
- 11.7 涡旋混合器。
- 11.8 分析天平:感量为 0.1 mg。

12 分析步骤

12.1 试样制备

- 12.1.1 粮食试样:稻谷去壳,其他粮食除去可见杂质,取有代表性试样 20 g~50 g,粉碎,通过孔径为 425 μm 的标准筛。
- 12.1.2 蔬菜、水果:取可食部分,洗净、晾干、切碎、混匀,称取 100 g~200 g 试样,制备成匀浆或经 105 °C 干燥 5 h,粉碎,通过孔径为 425 μm 的标准筛。
- 12.1.3 奶粉、牛奶:直接称样。
- 12.1.4 肉、鱼、禽和蛋类:制备成匀浆。
- 12.1.5 如需将湿样的碘含量换算成干样的碘含量,应按照 GB 5009.3 的规定测定食品中水分含量。

12.2 试样前处理

分别移取 0.5 mL 碘标准系列工作液(含碘量分别为 0 ng、25 ng、50 ng、100 ng、150 ng、200 ng 和 250 ng)和称取 0.3 g~1.0 g(精确至 0.1 mg)试样于瓷坩埚中,固体试样加 1 mL~2 mL 水(液体样、匀浆样和标准溶液不需加水),各加入 1 mL 碳酸钾-氯化钠混合溶液,1 mL 硫酸锌-氯酸钾混合溶液,充分搅拌均匀。将碘标准系列和试样置于 105 °C 电热恒温干燥箱中干燥 3 h。在通风橱中将干燥后的试样在可调电炉上炭化约 30 min,炭化时瓷坩埚加盖留缝,直到试样不再冒烟为止。碘标准系列不需炭化。将碘标准系列和炭化后的试样加盖置于马弗炉中,调节温度至 600 °C 灰化 4 h,待炉温降至 200 °C 后取出。灰化好的试样应呈现均匀的白色或浅灰白色。

12.3 标准曲线的制作及试样溶液的测定

向灰化后的坩埚中各加入 8 mL 水,静置 1 h,使烧结在坩埚上的灰分充分浸润,搅拌溶解盐类物质,再静置至少 1 h 使灰分沉淀完全(静置时间不得超过 4 h)。小心吸取上清液 2.0 mL 于试管中(注意不要吸入沉淀物)。碘标准系列溶液按照从高浓度到低浓度的顺序排列,向各管加入 1.5 mL 亚砷酸溶液,用涡旋混合器充分混匀,使气体放出,然后置于 30 °C±0.2 °C 恒温水浴箱中温浴 15 min。

使用秒表计时,每管间隔时间相同(一般为 30 s 或 20 s),依顺序向各管准确加入 0.5 mL 硫酸铈铵溶液,立即用涡旋混合器混匀,放回水浴中。自第一管加入硫酸铈铵溶液后准确反应 30 min 时,依顺序每管间隔相同时间(一般为 30 s 或 20 s),用 1 cm 比色杯于 405 nm 波长处,用水作参比,测定各管的吸光度值。以吸光度值的对数值为横坐标,以碘质量为纵坐标,绘制标准曲线。根据标准曲线计算试样中碘的质量 m_2 。

13 分析结果的表述

试样中碘的含量按式(2)计算:

$$X_2 = \frac{m_2}{m_3} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

X_2 ——试样中碘的含量,单位为微克每千克($\mu\text{g}/\text{kg}$);

m_2 ——从标准曲线中查得试样中碘的质量,单位为纳克(ng);

m_3 ——试样质量,单位为克(g)。

结果保留至小数点后一位。

14 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不超过算术平均值的10%。

15 其他

方法检出限为3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

第三法 气相色谱法

16 原理

试样中的碘在硫酸条件下与丁酮反应生成丁酮与碘的衍生物,经气相色谱分离,电子捕获检测器检测,外标法定量。

17 试剂和材料

除非另有说明,本方法所有试剂均为分析纯。水为GB/T 6682规定的一级水。

17.1 试剂

- 17.1.1 淀粉酶:酶活力 $\geq 1.5 \text{ U}/\text{mg}$ 。
- 17.1.2 过氧化氢(H_2O_2):体积分数为30%。
- 17.1.3 亚铁氰化钾[$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$]。
- 17.1.4 乙酸锌[$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$]。
- 17.1.5 丁酮($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$):色谱纯。
- 17.1.6 硫酸(H_2SO_4):优级纯。
- 17.1.7 正己烷(C_6H_{14}):色谱纯。
- 17.1.8 无水硫酸钠(Na_2SO_4)。

17.2 试剂配制

- 17.2.1 过氧化氢(3.5%):量取11.7 mL过氧化氢用水稀释至100 mL。
- 17.2.2 亚铁氰化钾溶液(109 g/L):称取109 g亚铁氰化钾,用水溶解并定容至1 000 mL容量瓶中。
- 17.2.3 乙酸锌溶液(219 g/L):称取219 g乙酸锌,用水溶解并定容至1 000 mL容量瓶中。

17.3 标准品

碘化钾(KI)或碘酸钾(KIO_3):优级纯。

17.4 标准溶液配制

17.4.1 碘标准储备液(1.0 mg/mL):称取 131.0 mg 碘化钾(精确至 0.1 mg)或 168.5 mg 碘酸钾(精确至 0.1 mg),用水溶解并定容至 100 mL,5 °C ± 1 °C 冷藏可保存 1 周。

17.4.2 碘标准工作液(1.0 μg/mL):准确移取 10.0 mL 碘标准储备液,用水定容至 100 mL 混匀,再移取 1.0 mL 浓度为 100 μg/mL 的碘溶液,用水定容至 100 mL 混匀,临用前配制。

18 仪器和设备

18.1 气相色谱仪:带电子捕获检测器(ECD)。

18.2 分析天平:感量为 0.1 mg。

18.3 恒温箱。

19 分析步骤

19.1 试样预处理

19.1.1 不含淀粉的试样

称取混合均匀的固体试样 5 g,液体试样 20 g(精确至 0.1 mg)于 150 mL 锥形瓶中,固体试样用 25 mL 约 40 °C 的热水溶解。

19.1.2 含淀粉的试样

称取混合均匀的固体试样 5 g,液体试样 20 g(精确至 0.1 mg)于 150 mL 锥形瓶中,加入 0.2 g 淀粉酶,固体试样用 25 mL 约 40 °C 的热水充分溶解,置于 60 °C 恒温箱中酶解 30 min,取出冷却。

19.2 试样测定液的制备

19.2.1 沉淀

将上述处理过的试样溶液转入 100 mL 容量瓶中,加入 5 mL 亚铁氰化钾溶液和 5 mL 乙酸锌溶液,用水定容,充分振摇后静置 10 min,过滤,吸取滤液 10 mL 于 100 mL 分液漏斗中,加入 10 mL 水。

19.2.2 衍生与提取

向分液漏斗中加入 0.7 mL 硫酸、0.5 mL 丁酮、2.0 mL 过氧化氢(3.5%),充分混匀,室温下保持 20 min,加入 20 mL 正己烷,振荡萃取 2 min。静置分层后,将水相移入另一分液漏斗中,再进行第二次萃取。合并有机相,用水洗涤 2~3 次。通过无水硫酸钠过滤脱水后移入 50 mL 容量瓶中,用正己烷定容,此为试样测定液。

19.3 碘标准系列溶液的制备

分别移取 1.0 mL、2.0 mL、4.0 mL、8.0 mL、12.0 mL 碘标准工作液,相当于 1.0 μg、2.0 μg、4.0 μg、8.0 μg、12.0 μg 的碘,其他分析步骤同 19.2。

19.4 仪器参考条件

- a) 色谱柱:DB-5 石英毛细管柱(柱长 30 m,内径 0.32 mm,膜厚 0.25 μm),或具同等性能的色谱柱。

- b) 进样口温度:260 ℃。
- c) ECD 检测器温度:300 ℃。
- d) 分流比:1:1。
- e) 进样量:1.0 μL。
- f) 参考程序升温:见表 1。

表 1 程序升温

升温速率 ℃/min	温度 ℃	持续时间 min
—	50	9
30	220	3

19.5 标准曲线的制作

将碘标准系列溶液分别注入气相色谱仪中得到相应的峰面积(或峰高),色谱图参见图 A.1。以碘标准系列溶液中碘的质量为横坐标,以相应的峰面积(或峰高)为纵坐标,制作标准曲线。

19.6 试样溶液的测定

将试样测定液注入气相色谱仪中得到峰面积(或峰高),从标准曲线中获得试样中碘的质量 m_4 。

20 分析结果的表述

试样中碘含量按式(3)计算:

$$X_3 = \frac{m_4}{m_5} \times f \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

X_3 ——试样中碘的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

m_4 ——从标准曲线中得到试样中碘的质量,单位为微克(μg);

m_5 ——试样质量,单位为克(g);

f ——稀释倍数。

结果保留至小数点后两位。

21 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不超过算术平均值的 10%。

22 其他

方法检出限为 0.02 mg/kg,定量限为 0.07 mg/kg。

附录 A
碘标准衍生物气相色谱图

碘标准衍生物气相色谱图见图 A.1。

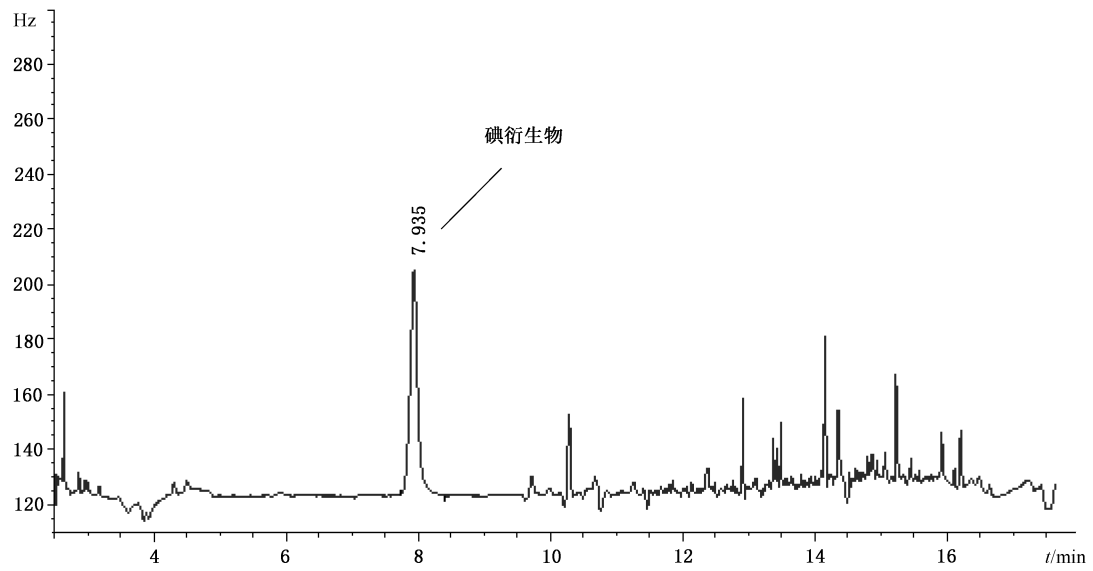


图 A.1 碘标准衍生物气相色谱图