

共振光散射法测定食品中的碘

李咏梅¹, 李人宇², 施鹏飞¹

(1.淮海工学院化学工程学院, 江苏 连云港 222005; 2.连云港师范高等专科学校化学化工系, 江苏 连云港 222006)

摘要:基于在 0.03 mol/L 磷酸中, 碘(V)与过量的碘化钾和溴化十六烷基吡啶反应成 1:1 离子缔合物, 可导致共振光散射明显增强的原理, 建立共振光散射法测定痕量碘的新方法。考察酸度、试剂用量、反应温度和反应时间对测定的影响, 确定最佳测定条件。结果表明: 最大共振光散射峰波长为 469 nm; 共振散射光强度增加值与碘(V)质量浓度在 0.02~0.4 $\mu\text{g/mL}$ 范围内线性关系良好, 方法的检出限为 0.033 $\mu\text{g/L}$ 。方法用于测定加精制海盐、紫菜和海带中碘, 结果与碘量法一致, 相对标准偏差为 0.7%~1.2% ($n=5$), 回收率为 98.4%~101.5%。

关键词:碘; 共振光散射; 碘化钾; 溴化十六烷基吡啶; 食品

Determination of Iodine in Food by Resonance Light Scattering Method

LI Yong-mei¹, LI Ren-yu², SHI Peng-fei¹

(1. School of Chemical Engineering, Huaihai Institute of Technology, Lianyungang 222005, China;

2. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Lianyungang Teachers College, Lianyungang 222006, China)

Abstract: A new resonance light scattering (RLS) method for the determination of trace iodine was developed based on the principle of I(V) reacting with excessive potassium iodide and cetylpyridinium bromide to form an ion-associated complex (1:1) in the presence of 0.03 mol/L H_3PO_4 , thus resulting in an obvious enhancement of RLS. Reaction conditions including acidity, reagents dosage, reaction temperature and reaction time were optimized. An excellent linear relationship between the enhanced RLS intensity and I(V) concentration was achieved in the range of 0.02—0.4 $\mu\text{g/mL}$ with the maximum RLS peak wavelength at 469 nm. The detection limit was 0.033 $\mu\text{g/L}$. The method was applied to the determination of iodine in refined sea salt, laver and kelp samples. The results were in good agreement with those obtained by iodimetry. The relative standard deviation was 0.7%—1.2% ($n=5$), and the recovery rate was 98.4%—101.5%.

Key words: iodine; resonance light scattering; potassium iodide; cetylpyridinium bromide; food

中图分类号: O657.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2012)08-0151-04

碘是人体必需的微量元素, 是合成甲状腺素的重要成分, 与生长发育、新陈代谢密切相关。碘摄入量不足容易引起地方性甲状腺肿、地方性克汀病等碘缺乏病, 给人体健康带来很大的危害; 碘摄入量过高则会产生碘致甲状腺功能亢进或减退、碘致甲状腺肿和碘中毒等疾病^[1-2]。人体内的碘主要来源于饮食, 因此, 准确测定食品中碘含量对于人们科学合理地补碘具有重要的指导意义。

碘含量的测定方法主要有碘量法^[3]、分光光度法^[4-6]、荧光光度法^[6]、共振光散射法^[7]、电化学法^[8-9]、色谱法^[10-11]、质谱法^[12]和中子活化法^[13]等。共振光散射法自 20 世纪 90 年代创立以来, 因操作简便、测定灵敏度高

而广泛应用于生物大分子测定^[14-16]及药物分析^[17]等, 但在食品分析领域应用极少。本实验拟建立碘(V)-碘化钾-溴化十六烷基吡啶体系共振光散射法测定精制海盐、紫菜和海带中的碘, 为人们正确选择补碘食品提供实验依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

精制海盐 江苏省金桥盐业有限公司; 紫菜(干) 连云港神州紫菜有限公司; 海带(干) 市购。

碘(V)标准储备溶液(100 $\mu\text{g/mL}$): 准确称取经 110℃ 烘干至质量恒定的碘酸钾(KIO_3)0.1686 g, 溶于适量水

收稿日期: 2011-04-25

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(21101069)

作者简介: 李咏梅(1973—), 女, 高级实验师, 硕士, 研究方向为应用化学。E-mail: liyongmei518@163.com

中, 定容至 1000mL, 于冰箱 4℃ 保存; 标准工作溶液 (2 μg/mL): 用碘(V)标准储备溶液稀释即可; 磷酸 (0.15mol/L); 碘化钾 (1.0 × 10⁻³mol/L) 溶液, 使用前配制并贮存于棕色瓶中; 溴化十六烷基吡啶 (CPB) 溶液 (45 μg/mL)。

除碘酸钾为优级纯外, 其他试剂均为分析纯, 实验用水为去离子水。

1.2 仪器与设备

RF-5301PC 荧光分光光度计 日本岛津公司; DHC2010 低温恒温槽 重庆四达实验仪器有限公司; XA-1 型微型高速粉碎机 姜堰市银河仪器厂; XS2 系列马弗炉 宜兴市前锦炉业设备有限公司; pHs-3C 型酸度计 上海精密科学仪器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 样品处理

准确称取 2.0g (精确至 0.0001g) 精制海盐, 加适量水溶解, 定容至 100mL 容量瓶中, 摇匀备用。

将紫菜和海带用自来水、去离子水清洗干净, 自然风干, 用粉碎机粉碎, 过 100 目筛, 准确称取 0.5~1.0g (精确至 0.0001g) 于 30mL 瓷坩埚中, 电炉碳化至无烟, 放入 550℃ 马弗炉中灼烧 40min^[18], 使样品变为白色, 冷却后取出。用 30mL 水分数次将灰分转入 100mL 烧杯中, 加热并过滤, 用稀硫酸调节滤液 pH 值为 1.5~3.0, 加入 2mL 饱和溴水, 摇匀并放置 5min, 加热煮沸至黄色褪去, 再继续煮沸 5min^[19], 冷却后调节酸度至与碘(V)标准工作溶液相同, 定容至 100mL 容量瓶中, 摇匀备用。

1.3.2 操作步骤

在 10mL 比色管中, 依次加入一定量碘(V)标准工作溶液 (或样品溶液)、2.0mL 0.15mol/L 磷酸、1.8mL 1.0 × 10⁻³mol/L 碘化钾溶液, 1.2mL 45 μg/mL 溴化十六烷基吡啶溶液, 用水稀释至刻度并摇匀, 控温 20℃ 于暗处反应 30min。取适量溶液于石英比色皿中, 置于荧光分光光度计上, 在激发光和发射光狭缝宽度均为 3nm, 高灵敏度, λ_{ex} = λ_{em} = 469nm 条件下, 测量溶液的共振散射光强度 I_{RLS}。以不加碘(V)的溶液为试剂空白, 测量其共振散射光强度 I⁰_{RLS}, 则 ΔI_{RLS} = I_{RLS} - I⁰_{RLS}。

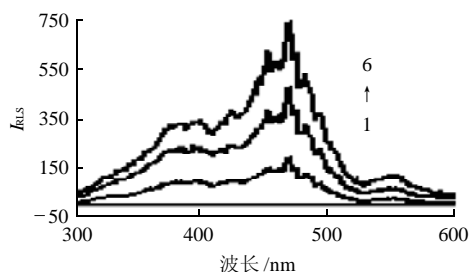
2 结果与分析

2.1 测定条件的优化

2.1.1 测定波长的选择

按 1.3.2 节方法在 λ_{ex} - λ_{em} = Δλ = 0 条件下同步扫描获得共振散射光谱, 如图 1 所示。在 0.03mol/L 磷酸溶液中, 碘化钾溶液与溴化十六烷基吡啶溶液单独存在或共存时, 其散射光强度均接近零, 且基本重合 (曲线

1~3); 当碘(V)与碘化钾和溴化十六烷基吡啶溶液反应生成离子缔合物, 469nm 处散射光强度显著增大 (曲线 4~6)。最大共振光散射峰位于 469nm。故选择 λ_{ex} = λ_{em} = 469nm 为测定波长。



1. H₃PO₄ + KI; 2. H₃PO₄ + CPB; 3. H₃PO₄ + KI + CPB; 4. KIO₃ + H₃PO₄ + KI + CPB, c(碘 V) = 0.1 μg/mL; 5. KIO₃ + H₃PO₄ + KI + CPB, c(碘 V) = 0.2 μg/mL; 6. KIO₃ + H₃PO₄ + KI + CPB, c(碘 V) = 0.3 μg/mL。

图 1 不同测定体系的共振散射光谱

Fig. 1 Resonance light scattering spectra obtained for different determination systems

2.1.2 酸度的选择

分别考察盐酸、硝酸、硫酸和磷酸 4 种酸性介质对反应的影响, 结果在磷酸介质中反应, 体系灵敏度最高。图 2 表明, 当 0.15mol/L 磷酸用量为 1.5~2.5mL 范围内, ΔI_{RLS} 值最大, 因此选用 2.0mL 磷酸。

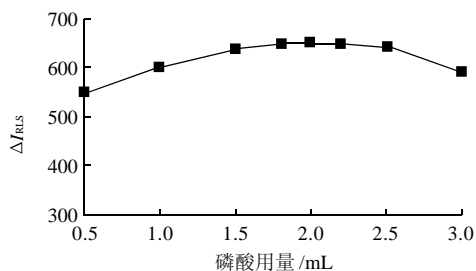


图 2 磷酸用量对测定的影响

Fig. 2 Effect of phosphoric acid dosage on determination

2.1.3 碘化钾用量的选择

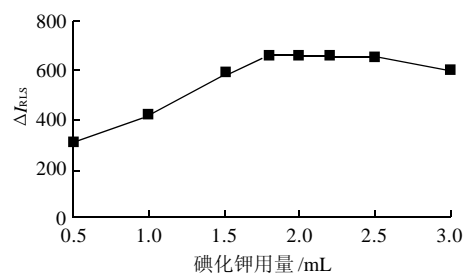


图 3 碘化钾用量对测定的影响

Fig. 3 Effect of potassium iodide dosage on determination

当 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 碘化钾用量在 $1.8 \sim 2.5 \text{ mL}$ 范围内 ΔI_{RLS} 值最大, 如图 3 所示。选用 1.8 mL 碘化钾溶液。

2.1.4 溴化十六烷基吡啶用量的选择

当 $45 \mu\text{g/mL}$ 溴化十六烷基吡啶溶液用量在 $0.8 \sim 1.5 \text{ mL}$ 范围内 ΔI_{RLS} 值最大, 如图 4 所示。选用 1.2 mL 溴化十六烷基吡啶溶液。

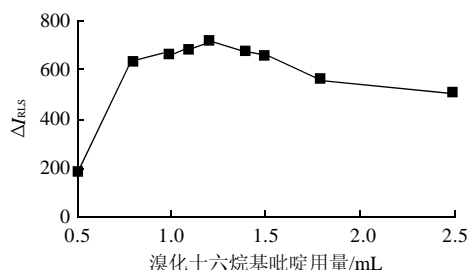


图 4 溴化十六烷基吡啶用量对测定的影响
Fig.4 Effect of CPB dosage on determination

2.1.5 反应温度的选择

反应温度在 $10 \sim 30^\circ\text{C}$ 内 ΔI_{RLS} 值最大, 反应温度在 $40 \sim 60^\circ\text{C}$ 内 ΔI_{RLS} 值随着温度升高而减小, 如图 5 所示。故选择 20°C 为反应温度。

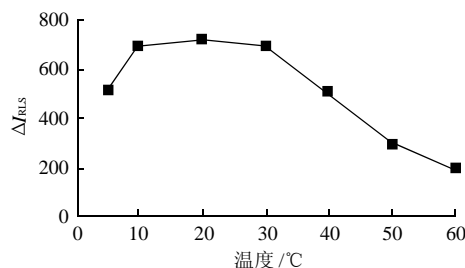


图 5 反应温度对测定的影响
Fig.5 Effect of reaction temperature on determination

2.1.6 反应时间的选择与稳定性考察

反应开始后, ΔI_{RLS} 值迅速增大。当暗处反应 30 min 时 ΔI_{RLS} 达到最大, 并保持 80 min 基本不变(相对误差小于 5%), 如图 6 所示。故选择反应时间为 30 min 。

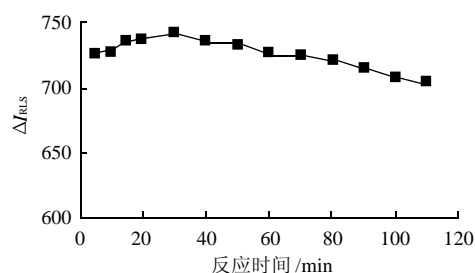


图 6 反应时间对测定的影响
Fig.6 Effect of reaction time on determination

2.2 标准曲线方程的得出与检出限考察

在一组 10 mL 比色管中, 分别准确加入 $2 \mu\text{g/mL}$ 碘(V)标准工作溶液 0.10 、 0.25 、 0.50 、 1.00 、 1.50 、 2.00 mL , 测定其散射光强度, 绘制标准曲线。结果表明, 线性范围为 $0.02 \sim 0.4 \mu\text{g/mL}$, 线性回归方程为 $\Delta I_{\text{RLS}} = 2598.3c - 45.203$ (式中 c 为碘(V)质量浓度($\mu\text{g/mL}$), 相关系数 $r = 0.9995$)。重复 11 次测定试剂空白溶液的散射光强度, 求得标准偏差 $s = 2.84 \times 10^{-2}$, 按式 $\text{DL} = 3s/k$ (k 为斜率) 计算出方法检出限为 $0.033 \mu\text{g/L}$ 。

2.3 共存物质的影响

在最佳测定条件下, 对 10 mL 溶液中 $2 \mu\text{g}$ 碘(V)进行测定, 相对误差小于等于 $\pm 5\%$ 范围内, 常见物质的允许倍量如下: Cl^- 为 62500, Na^+ 、 K^+ 为 40000, SO_4^{2-} 为 10000, CO_3^{2-} 、 NH_4^+ 、 HCO_3^- 、 F^- 、 Br^- 为 1000, EDTA 为 500, Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Sn^{4+} 、草酸根、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 为 100, Co^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 为 50, Pb^{2+} 、 NO_3^- 为 20, Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 为 5, Hg^{2+} 为 1。加入 1 mL 0.5 g/L EDTA 溶液可掩蔽 50 倍量的 Fe^{3+} 、20 倍量的 Cu^{2+} 或 20 倍量的 Hg^{2+} 。方法有良好的选择性。对于盐样和海带样品, 因干扰离子含量较少, 无需掩蔽可直接测定; 对于紫菜样品, 因干扰离子 Fe^{3+} 含量较高, 需加适量 EDTA 溶液掩蔽。

2.4 样品分析

2.4.1 精制海盐

按 1.3.1 节方法处理精制海盐样品, 取 1.00 mL 样品溶液于 10 mL 比色管中, 再按 1.3.2 节方法测定碘含量, 并与碘量法对照^[3], 然后进行加标回收实验, 结果见表 1。

表 1 样品中碘的测定结果($n=5$)
Table 1 Determination results for zinc in samples ($n=5$)

样品	本法测定 值($\mu\text{g/g}$)	本法测定平均 值($\mu\text{g/g}$)	相对标准 偏差/%	国标法测定 值($\mu\text{g/g}$)	国标法测定 相对误差/%	加入量/ ($\mu\text{g/g}$)	测定总量/ ($\mu\text{g/g}$)	回收 率/%
精制海盐	28.1、27.7、27.2、27.5、27.8	27.7	1.2	27.6	0.4	25	52.5	99.2
紫菜	48.9、49.3、48.4、49.1、49.8	49.1	1.0	48.7	0.8	25	73.7	98.4
海带	357.8、359.4、360.1、360.5、364.3	360.4	0.7	362.6	-0.6	300	664.9	101.5

2.4.2 紫菜和海带

按 1.3.1 节方法处理分别紫菜和海带样品, 各取 1.00mL 样品溶液于 10mL 比色管中, 紫菜样品溶液中需加入 1mL 0.5g/L EDTA 溶液, 再按 1.3.2 节方法测定碘含量, 并与碘量法对照^[18], 然后进行加标回收实验, 结果见表 1。

3 结 论

本实验根据碘(V)对碘化钾-溴化十六烷基吡啶在磷酸溶液介质中所产生的散射光具有显著的增强作用, 建立了测定精制海盐、紫菜和海带中碘的共振光散射法。所建方法准确、灵敏、试剂用量少, 重现性和选择性好, 反应条件温和, 对环境友好, 可用于实际样品中碘含量的测定。

参考文献:

- [1] 赵喜田, 卢广业. 碘与生命[M]. 石家庄: 河北科学技术出版社, 1999: 32-45.
- [2] BURGI H. Iodine excess[J]. Best Practice and Research Clinical Endocrinology and Metabolism, 2010, 24(1): 107-115.
- [3] 卫生部. 食品卫生检验方法: 理化部分[M]. 北京: 中国标准出版社, 1986: 165.
- [4] SAAR V G, KOROLEVA E M, NIKITINA T G. Photometric determination of iodine in biological samples of complicated compositions[J]. Pharmaceutical Chemistry Journal, 2000, 34(8): 448-450.
- [5] 刘立华, 刘冬莲, 刘会媛. 靛蓝胭脂红褪色光度法测定食盐中碘的研究[J]. 食品科学, 2009, 30(2): 174-175.
- [6] 张爱梅, 王术皓, 崔惠. 阻抑动力学分光光度及荧光光度法测定微量碘[J]. 分析化学, 2001, 29(10): 1160-1162.
- [7] LIANG A H, JIANG Z L, ZHANG B M, et al. A new resonance scattering spectral method for the determination of trace amounts of iodate with rhodamine 6G[J]. Analytica Chimica Acta, 2005, 530(1): 131-134.
- [8] JAKMUNEE J, GRUDPAN K. Flow injection amperometry for the determination of iodate in iodized table salt[J]. Analytica Chimica Acta, 2001, 438(1/2): 299-304.
- [9] 李咏梅, 李人宇, 陆路德. 电化学分析法测定食盐中碘含量[J]. 盐业与化工, 2006, 35(6): 8-12.
- [10] 陈光, 寇琳娜, 周谱非, 等. 离子色谱-安培检测器测定食品中的碘[J]. 食品科学, 2010, 31(18): 292-294.
- [11] 王楼明, 林燕奎, 王丙涛, 等. 离子色谱法测定婴幼儿营养米粉中的碘含量[J]. 分析测试学报, 2011, 30(1): 199-102.
- [12] MESKO M F, MELLO P A, BIZZI C A, et al. Iodine determination in food by inductively coupled plasma mass spectrometry after digestion by microwave-induced combustion[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2010, 398(2): 1125-1131.
- [13] BHAGAT P R, ACHARYA R, NAIR A G C, et al. Estimation of iodine in food, food products and salt using NAA[J]. Food Chemistry, 2009, 115(2): 706-710.
- [14] 李原芳, 黄承志, 胡小莉. 共振光散射技术的原理及其在生化研究和分析中的应用[J]. 分析化学, 1998, 26(12): 1508-1515.
- [15] 冯硕, 李正平, 张淑红, 等. 共振光散射技术测定核酸的研究进展[J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24(12): 1676-1680.
- [16] 栾吉梅, 张晓东. 有机染料共振光散射法测定蛋白质的研究进展[J]. 理化检验: 化学分册, 2007, 43(2): 159-163.
- [17] 冯素玲, 潘自红, 樊静. 曙红 B 共振光散射法测定微量的盐酸异丙嗪[J]. 应用化学, 2008, 25(12): 1444-1447.
- [18] 农业部. SC/T 3010—2001 海带碘含量的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2001.
- [19] 贺萍, 许卉, 王美兰, 等. 溴氧化法测定食盐中碘的若干问题探讨[J]. 理化检验: 化学分册, 2002, 38(3): 156-157.