

碘离子选择电极浓度直读法测定小麦中的碘含量*

宋莲军 任红涛 柳艳霞 高向阳 耿关飞

(河南农业大学生物技术与食品科学学院, 郑州, 450002)

摘要 利用碘离子选择电极, 在 $\text{H}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$ 为总离子强度调节剂、 Na_2SO_3 为还原保护剂、双液接饱和甘汞电极为参比电极的条件下, 采用浓度直读法测定小麦中碘含量。结果表明: 碘离子浓度在 $1.0 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 范围内线性关系良好, 该方法的回收率为 95.4%~105.0%, 相对标准偏差(RSD) < 2%, 可以用于小麦中碘含量的测定。

关键词 小麦, 碘, 离子选择性电极, 浓度直读

碘是人体所必需的微量元素之一, 是维持甲状腺功能的重要元素, 因而测定食品中的碘含量具有营养学意义。碘在一般食品中的含量极低, 目前常采用重铬酸钾氧化比色法、中子活化法、阴极溶出伏安法等测定^[1,2], 但这些方法大多操作烦琐, 灵敏度欠佳, 重复性较差。碘离子选择性电极法, 具有简便、快速、准确等优点, 适用于微量碘的测定^[3~6]。本文利用碘离子选择性电极, 采用浓度直读法研究了测定小麦中碘含量的方法。

1 材料与方 法

1.1 主要仪器

PXSJ-216 型数字式离子分析仪(上海雷磁仪器有限公司), 303 型碘离子选择性电极(江苏电分析仪器厂), 801 型双液接饱和甘汞电极(上海精密科学仪器有限公司), 精密 pH 计(HANAN instrument)。

1.2 材料与试剂

紫色和蓝色小麦样品由河南省南阳市农科所小麦研究室提供。

碘标准溶液 I: 准确称取 1.66 g 碘化钾, 用少量高纯水溶解后 100 mL 容量瓶中定容, 即得 $1.000 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ 碘标准贮备液, 然后逐级稀释得 $1.000 \times 10^{-2} \sim 1.000 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 碘标准工作液。

碘标准溶液 II: 准确称 0.130 8 g 碘化钾, 用少量高纯水溶解后于 100 mL 容量瓶中定容, 即 1.000 g/L 碘标准贮备液, 然后逐级稀释为 $1.000 \times 10^{-1} \sim 1.000 \times 10^{-3} \text{ g/L}$ 碘标准工作溶液。

总离子强度调节剂(TISAB): 准确称 0.5 g Na_2SO_3 , 用 6 mol/L NaOH 溶液溶解, 并用 1:1

H_3PO_4 (H_3PO_4 与 H_2O 的体积比) 溶液中和至 pH 为 3~4, 然后加入 10 g NaHCO_3 , 加水至 100 mL, 再加入 900 mL 质量分数 10% NaHCO_3 溶液中。

H_3PO_4 、 KNO_3 、NaCl、 Na_2SO_3 、 NaHCO_3 、NaOH、KOH、溴甲酚绿等试剂均为分析纯。

1.3 实验方法

1.3.1 电极的斜率校准

分别取 $1.000 \times 10^{-1} \text{ g/mL}$ 、 $1.000 \times 10^{-3} \text{ g/L}$ 碘标准液 10 mL, 加入高纯水 10 mL, 加 1 滴质量分数 0.2% 溴甲酚绿指示剂, 用 1:1 H_3PO_4 溶液中和至黄绿色, 分别加入 10 mL TISAB, 定容 100 mL, 得到 1.000×10^{-2} 、 $1.000 \times 10^{-4} \text{ g/L}$ 标准校准液。取 10 mL TISAB, 加 1 滴溴甲酚绿指示剂, 用 1:1 H_3PO_4 溶液中和至黄绿色, 定容 100 mL, 即得空白校准液。采用 2 点法进行斜率校准。

1.3.2 样品的测定

准确称 1.00 g 样品, 置于瓷坩埚中, 加入质量分数 30% KOH 溶液、10% KNO_3 溶液各 2 mL, 与样品混匀后在电炉上蒸干, 然后在上均匀覆盖 1 g NaHCO_3 粉末, 置马福炉中 600℃ 灰化 40 min, 冷却后用 100℃ 热水浸提过滤, 加入 1 滴溴甲酚绿指示剂, 用磷酸中和至黄绿色, 再加入 TISAB 5 mL, 定容至 50 mL 即为样品溶液。利用离子分析仪和碘离子选择性电极, 采用浓度直读的方法直接读取取样液碘浓度。

2 结果与讨论

2.1 离子强度的影响和电极响应范围

样品溶液的离子强度及 pH 值对碘电极的电位影响较大, 故需要加入 TISAB, 本试验选用 pH 为 3~4 的 $\text{H}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$ 溶液。为了确定 TISAB 的用量, 在采用 2 点法进行电极的斜率校准时, 分别加入

第一作者: 博士研究生, 副教授(高向阳为通讯作者)。

* 河南省教育厅科研项目资助(No. 2003550308)

收稿日期: 2005-05-21

5、10、15 mL 的 TISAB,得到对应的校准斜率(见表1)。显然,当加入 10 mL TISAB 时,碘离子校准曲线的斜率与理论值 59.16 接近,线性较好。故测定时加入 10 mL TISAB。

表1 TISAB 用量与校准斜率的关系

添加量/mL	5.0	10.0	15.0
校准斜率	53.13	59.99	56.81

碘离子浓度在 $1.000 \times 10^{-1} \sim 1.000 \times 10^{-7}$ mol/L 范围内,测定不同浓度下碘的响应电位值,以电位对碘离子浓度的对数值作图,得到测定的线性范围是 $1.000 \times 10^{-2} \sim 1.000 \times 10^{-6}$ mol/L。

2.2 干扰离子的影响及消除

取 1×10^{-4} mol/L 碘标准溶液 10 mL 于 100 mL 容量瓶中,加入 1 滴溴甲酚绿指示剂,用 1:1 H_3PO_4 溶液中和至黄绿色,再加入 10 mL TISAB。取干扰离子溶液 KNO_3 、 $NaCl$ 、 $NaHCO_3$ 标准溶液,浓度分别为 1.000×10^{-1} 、 1.000×10^{-2} 、 1.000×10^{-3} mol/L。取干扰离子溶液 10.00 mL 于上述碘标准溶液中,定容至 100 mL。在离子分析仪上测量其电位,并用浓度直读档读取碘离子浓度。结果表明,1 000 倍的 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 NO_3^- ,100 倍的 HCO_3^- ,10 倍的 CO_3^{2-} 对测定结果不产生干扰,但 1 000 倍的 HCO_3^- 、100 倍的 CO_3^{2-} 会产生正干扰。

2.3 还原剂的选择

由于 I^- 易在样品处理过程中被氧化,而且碘元素在样品中以高价态形式存在,故在测定过程中必须加还原保护剂。常用的还原保护剂有 $Na_2S_2O_3$ 、 Na_2SO_3 、抗坏血酸、盐酸羟胺等。盐酸羟胺具有腐蚀性且所需环境酸度较大,条件难以控制;抗坏血酸本身不稳定易氧化分解而失去作用; $Na_2S_2O_3$ 纯度要求非常高,含有极少量的硫杂质就会对测定结果造成很大的影响,因此本试验选择 Na_2SO_3 作为还原保护剂。

2.4 回收率试验结果

样品中加入 0.5 mL 1.000×10^{-3} g/L 碘标准液,然后按样品处理过程进行处理,用碘离子选择电极分别测量其浓度,并计算回收率。由表 2 可知,回收率 95.4%~105.0%,表明检测数据具有一定的准确可靠性。

2.5 精密度试验结果

本试验在相同的条件下对蓝色小麦和紫色小麦样品进行 5 次平行测定,结果如表 3 所示。

由表 3 可知,蓝麦中碘含量为 11.52 mg/kg,紫麦中碘含量为 7.233 mg/kg。该测定结果的相对标准偏差 < 2%,表明测定结果的重现性好即该方法精密度高。

表2 回收率试验结果

样品	样品号	碘含量/ μg	加标量/ μg	测得值/ μg	回收率/%
蓝麦	1	11.50	5.00	16.50	100.0
	2	11.48	5.00	16.72	104.8
	3	11.56	5.00	16.31	95.4
	4	11.51	5.00	16.63	102.4
	5	11.57	5.00	16.82	105.0
紫麦	1	7.48	5.00	12.71	104.6
	2	7.32	5.00	12.42	102.0
	3	7.22	5.00	12.00	95.6
	4	7.12	5.00	12.06	98.8
	5	7.17	5.00	12.22	101.0

表3 小麦样品测定结果

样品名称	平均值/ $mg \cdot kg^{-1}$	标准偏差	相对标准偏差/%
蓝麦	11.52	0.033	0.29
紫麦	8.233	0.132	1.82

3 结 论

本实验选择 Na_2SO_3 为还原保护剂,选用 H_2CO_3 - $NaHCO_3$ 为总离子强度调节剂,利用碘离子选择性电极浓度直读法测定小麦中碘含量,碘离子浓度在 $1.000 \times 10^{-2} \sim 1.000 \times 10^{-6}$ mol/L 范围内,浓度的对数与响应电位呈良好的线性关系。该方法回收率 95.4%~105.0%, $RSD < 2\%$,具有测定速度快、操作简单、灵敏度高、结果精确、设备简单等优点,适用于小麦中微量碘的测定。

参 考 文 献

- 李继胜,朱自强,彭 滨.食盐中的碘含量的光度分析法测定[J].实用预防医学,2003(1):20~21
- 王菊芳.尿碘测定方法进展[J].上海预防医学杂志,2002(12):588~590
- 钟国清.离子选择电极法测定饲料添加剂中的碘[J].中国饲料,2000,22:21~22
- 刘文涵,高云芳,何 涛.离子选择电极测定食盐中碘量的研究[J].浙江工业大学学报,1999(3):237~241
- 刘兴利,马 晨,吴莉莉.TISAB 在直接电位法中的应用[J].西南民族学院学报,2000(1):41~43
- 秦汉明.碘离子选择性电极测定海带、紫菜中碘及碘的浸出率[J].化学世界,2002(11):572~573

Determination of Iodine Content in Wheat by Iodin Ion – selective Electrode with Concentration Direct Reading Mode

Song Lianjun Ren Hongtao Liu Yanxia Gao Xiangyang* Geng Guanfei

(College of Biology and Food Science, Henan Agriculture University, Zhenzhou 450002, China)

ABSTRACT The iodine content in wheat was measured by with ion selective electrode concentration direct reading mode a using a mixed solution of $\text{H}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$ as the total ionic strenth adjustment buffer, Na_2SO_2 as the reduction protecting agent, and double junction saturation camolel electrode as the reference electrode. The results showed that the linear range was $1.0 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^{-5}$ mol/L, the recovery rate was 95.4% ~ 105.0%, the relative standard deviation was less than 2%. The method was suitable for the determination of iodine content in wheat.

Key words wheat, iodine, ion selective electrode, concentration readout

市
场
动
态

黄酒市场现状分析

黄酒市场格局

黄酒,世界最古老的酒种之一,距今已有2500余年的历史。黄酒发展至今生产企业已有700家左右,平均年产量2000~3000t,但主要以作坊式生产为主,仅有14左右的企业实现了机械化和半机械化生产。据统计,黄酒加工厂生产规模在千吨以下的企业占80%,万吨以上的有近30家,4万t以上的企业只有5家。2004年,黄酒行业规模以上企业的数量增加了11家,伴随新进入者的进入,预计未来2年黄酒行业内厂商的竞争将进一步加剧。尽管目前行业内销售收入前5位的企业已获得全行业55%左右的收入,但是前5位企业的产量规模仅占行业的14%左右,从规模化生产看,黄酒行业的集中度仍然较低。

此外,由于传统的消费习惯影响,黄酒的生产、消费主要集中在江浙沪地区,三地合计黄酒产量、消费量分别占全国黄酒总产量、总消费量的83%和70%。2003年以来,黄酒市场的多元化发展倾向逐渐显现,目前黄酒的传统销售区域之外的销售额迅速上升。此外,2004年黄酒的出口量同比增加了20%左右。统计数据显示,2001年以来,黄酒产量的增长率回升,2003年和2004年分别达到7.1%和20%。2004年全行业销售收入37.7亿元,利润总额2.98亿元,同比增长10.23%和14.18%。这也一定程度上反映出中国的黄酒行业正步入一个新的成长期。

目前国家酿酒行业政策对于发展黄酒来说是积极的。根据“十五”计划和2015年规划,黄酒产量要从2000年的145万t增加到2015年的250~280万t。黄酒行业仍然有很大的增长空间。黄酒作为酒类产品中消费税负最轻的品系,也体现了国家对黄酒行业的扶持。

黄酒市场分析

目前国内黄酒市场主要由古越龙山、会稽山、塔牌、孔乙己、女儿红等品牌分食,但是地方市场崛起的品牌也不可忽视,包括和酒、稽山鉴水、石窟门等品牌在各自销售地区都有不错业绩,其中新品牌稽山鉴水2005年年末3个月在川渝两地就卖掉100多万元,此消息一出之后,多家行业黄酒巨头意欲与之合作。而和酒、会稽山、石窟门在各自的区域市场都有不少的收获。

黄酒继葡萄酒之后,将时尚化、高档化的概念融入到产品当中,改变了传统黄酒产品的保守、古板印象,吸引了一批跟随潮流、消费潜力较大的年轻消费群体。黄酒的消费群体也逐步由低收入阶层向高收入阶层拓展。在上海、北京、广东等经济发达省市,以及成都、长沙等消费型城市,中高档黄酒的消费量迅速上升。2004年全行业销售收入37.7亿元,利润总额2.98亿元,同比增长10.23%和14.18%。随着中高档黄酒产量在产品结构中比重的增大,黄酒行业收入和利润的快速增长趋势将继续保持,预计到2007年黄酒产量将达到225万t左右,以此计算的2001~2007年复合增长率达9.43%。

调查数据显示,目前国内年度黄酒人均消费为1.4L,年度白酒人均消费为2.6L,年度啤酒人均消费为21L,葡萄酒人均消费为0.26L。与白酒、啤酒相比,黄酒的年度人均消费仍存在较大的差距,只比葡萄酒高。这也从侧面反映出黄酒行业面临着极大的发展空间。如以上海年人均10.5kg黄酒消费量来测算,国内黄酒市场容量的乐观预测可以达到1300万t;如按照江浙沪地区人均8.8kg/年黄酒消费预测,国内黄酒市场容量可以达到1100万t。而四川地区在2000年黄酒市场的销量也只有100多万元,消费形态以烹调为主,但是到了2003年,四川黄酒市场的总销量就在飙升进到1000万元,成为江浙以外另一个黄酒主销区。而从2005年的消费状况来看,在前2年的高速增长基础上,去年四川黄酒市场的总销量再一次突飞猛进,预计达到近2000万元左右,开始进入成熟期。因此,中国黄酒行业存在着很大的增长空间。