



注:为了将维生素 A、E 一起作图,将维生素 A 的含量除以 20,维生素 E 的含量除以 1000 作图。

图3 皂化时间曲线

### 参考文献

- [1] 樊明涛,吴守一,马海乐,等. 维生素 E 测定方法的研究进展 [J]. 江苏理工大学学报:自然科学版,2002,23(1):24-27.
- [2] 中华人民共和国卫生部. GB/T 5009.82—2003 食品中维生素 A 和维生素 E 的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2003.
- [3] 国家技术监督局. GB/T 5413.9—1997 婴幼儿配方食品和乳粉 维生素 A、D、E 的测定[S]. 北京:中国标准出版社,1997.
- [4] 国际生命科学学会中国办事处,中国疾病预防控制中心营养与食品安全所,中国营养学会保健食品分会. 食品营养成分检测技术学术研讨会—维生素专题[C]. 北京,2006.
- [5] AGARWAL V K. Determination of fat-soluble vitamins in yogurt by HPLC with electrochemical detection [J]. J Assoc Off Anal Chem,1988,71:19.
- [6] American Organization of Analytical Chemists. AOAC official method 2001.13; determination of vitamin A (retinol) in foods liquid chromatography [S/OL]. 2001. [2009-05-20]. <http://www.doc88.com/p-78448262960.html>.

### 实验技术与方法

## 电感耦合等离子体质谱法测定饮料、啤酒及果汁中的碘

吕超<sup>1,2</sup> 刘丽萍<sup>1</sup> 谭玲<sup>1,3</sup>

(1. 北京市疾病预防控制中心,北京 100013; 2. 北京化工大学,北京 100029;  
3. 北京大学公共卫生学院,北京 100191)

**摘要:**目的 建立饮料、啤酒及果汁中碘的电感耦合等离子体质谱检测方法。方法 采用四甲基氢氧化铵和过氧化氢提取样品,通过电感耦合等离子体质谱法测定,以碲(<sup>128</sup>Te)为内标;射频(RF)功率:1380 W;载气流速 1.08 L/min;碘 m/z 127。结果 方法的线性范围 0~400 µg/L,相关系数(r)优于 0.999 0,方法检出限为 0.25 µg/L,加标回收率为 88.8%~106.3%,相对标准偏差(RSD) < 5%。结论 所建方法灵敏度高、简便快速、准确,适用于饮料、啤酒及果汁中的碘测定,既适用于一般市售饮料,同时也可作为碘强化饮料中碘含量的测定方法。

**关键词:**饮料;啤酒;果汁;碘;电感耦合等离子体质谱法

中图分类号:O657.63 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2010)04-0347-04

收稿日期:2009-12-15

作者简介:吕超 男 硕士生

通信作者:刘丽萍 女 主任技师 研究方向为理化检验,光谱、质谱研究 E-mail:LLp9312@yahoo.com.cn

## Determination of Iodine in Beverage, Beer and Fruit Juice by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

LÜ Chao, LIU Li-ping, TAN Ling

(Beijing Center for Disease Control and Prevention, Beijing 100013, China)

**Abstract: Objective** To develop an inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) method for the determination of iodine in beverage, beer and fruit juice. **Method** Extracting the samples with tetramethylammonium hydroxide and hydrogen peroxide. Iodine was determined by ICP-MS and using  $^{128}\text{Te}$  as on-line internal standards; the RF power was 1 380 W; the carrier gas flow rate was 1.08 L/min and iodine  $m/z$  was 127. **Results** The linear range was 0-400  $\mu\text{g/L}$ , the linear coefficient ( $r$ ) was more than 0.999 0. The detection limit was 0.25  $\mu\text{g/L}$ . The average recovery was ranged 88.8%-106.3%, and the *RSD* was less than 5%. **Conclusion** This method is sensitive, simple, rapid and accurate for the determination of iodine contents in beverage, beer and fruit juice products.

**Key words:** Beverage; Beer; Fruit Juice; Iodine; Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

碘是人体必需微量元素,主要功能是参与甲状腺素的合成。碘与人体的生长发育、新陈代谢密切相关,特别对大脑发育有重要的作用。其摄入量不足则对健康造成危害,可发生不同程度的碘缺乏病。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人体碘元素,预防碘缺乏病的发生<sup>[1]</sup>。研究发现,饮料中的碘更利于人体吸收,但碘的加入不仅影响饮料的风味,重要的是长期过量摄入碘能够加大人体甲状腺功能低下和甲状腺肿大的危险度<sup>[2]</sup>,因此,测定市售饮料中是否加入碘及碘的含量就显得更为必要。

目前测定微量碘的方法很多,如催化光度法<sup>[3]</sup>、示波极谱法<sup>[4]</sup>、气相色谱法<sup>[5]</sup>等,但饮料、啤酒中碘含量很低,且含有大量糖分,给样品测定带来困难。胡玉英等<sup>[6]</sup>曾用单扫描极谱法,李春娟等<sup>[2]</sup>曾用分光光度法对饮料中碘含量进行过测定,但其前处理方法均较复杂,操作繁琐。电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)具有准确、快速、灵敏、线性范围宽等优点,目前已应用于水<sup>[7]</sup>、尿<sup>[8]</sup>、土壤中碘的测定。本文建立了适用于饮料、啤酒、果汁中碘含量的ICP-MS测定方法。实验结果表明所建方法简便、快速、准确、便于推广,适用于饮料、啤酒及果汁中碘含量的测定,既适用于一般市售饮料,同时也可作为碘强化饮料中碘含量的测定方法。

### 1 材料与方 法

#### 1.1 仪器

7500a型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)(美国Agilent公司);2150超纯水处理系统(美国Millipus);数控超声清洗器;高速离心机(德国Hettich)。

#### 1.2 试剂与材料

超纯水,电阻率18.2  $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ ;四甲基氢氧化铵,电子纯;双氧水,保证试剂。

质谱调谐液:锂(Li)、钇(Y)、铈(Ce)、铈(Ti)、钴(Co)浓度均为10  $\mu\text{g/L}$ ,购于美国Agilent公司。

内标溶液:碲单元素溶液标准物质,GBW(E)080548浓度为100  $\text{mg/L}$ ,购于中国计量科学研究院,使用前用纯水稀释为1.0  $\text{mg/L}$ 。

标准物质:碘酸钾( $\text{KIO}_3$ )基准试剂(GBW06110b)购于中国计量科学研究院。

碘标准储备液(1 000.0  $\text{mg/L}$ )的配制:将基准试剂碘酸钾在105  $^{\circ}\text{C}$ 下干燥2 h,冷却后,准确称取0.168 6 g,以超纯水溶解,加入1 ml  $\text{HNO}_3$ ,用超纯水定容于100 ml容量瓶中,即得浓度为1 000.0  $\text{mg/L}$ 碘标准储备溶液。

碘标准使用液(1.0  $\text{mg/L}$ )的配制:准确移取一定量的浓度为(1 000.0  $\text{mg/L}$ )的碘标准储备液,用超纯水逐级稀释为1.0  $\text{mg/L}$ 的碘标准使用液。实验中所需工作曲线采用1.0  $\text{mg/L}$ 碘标准使用液稀释制备。

#### 1.3 电感耦合等离子体质谱条件

使用调谐液调整仪器各项指标,使仪器灵敏度、氧化物、双电荷、分辨率等各项指标达到测定要求。仪器主要参考条件:射频(RF)功率1 380 W;载气流速1.08 L/min;雾化室温度2  $^{\circ}\text{C}$ ;采样锥类型:镍锥;雾化器Barbinton。碘 $m/z$  127。

#### 1.4 样品前处理

分别称取果汁、饮料及啤酒样品3 g于15 ml离心管中,加入1.5 ml四甲基氢氧化铵,0.4 ml双氧水,混匀,60  $^{\circ}\text{C}$ 下超声提取3 h,超纯水定容至10 ml,提取液过0.45  $\mu\text{m}$ 滤膜后用ICP-MS进行测定。

#### 1.5 样品测定

当仪器真空度达到要求时,用调谐液调整仪器各项指标,使仪器灵敏度、氧化物、双电荷、分辨率

等各项指标符合测定要求后,编辑测定方法,选择元素碲( $^{128}\text{Te}$ )为内标,观测内标灵敏度,符合要求后,将试剂空白、标准系列、样品溶液分别引入仪器。绘制标准曲线,根据回归方程分别计算出样品中碘元素的浓度。

### 1.6 结果计算

$$X = (C - C_0) \times V/M$$

式中, $X$ : 样品中碘元素的含量, $\mu\text{g}/\text{kg}$ ;

$C$ : 样品提取液中碘元素的测定浓度, $\mu\text{g}/\text{L}$ ;

$C_0$ : 样品空白提取液中碘浓度, $\mu\text{g}/\text{L}$ ;

$V$ : 样品提取液总体积, $\text{ml}$ ;

$M$ : 样品称样量, $\text{g}$ 。

## 2 结果

### 2.1 方法检出限

$$\text{检出限}(\mu\text{g}/\text{L}) = [3\delta/(S - B)] \times C$$

其中, $\delta$ 为试剂空白的标准偏差; $S$ 为一定浓度的碘元素标准溶液的信号强度(cps); $B$ 为试剂空白的信号强度(cps); $C$ 为碘元素标准溶液的浓度值。

方法检出限为 $0.25 \mu\text{g}/\text{L}$ ,若样品的取样量为

$3 \text{ g}$ ,方法最低检出浓度为 $0.8 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

### 2.2 线性范围

用3%四甲基氢氧化铵配制一系列碘的标准溶液,浓度分别为 $0, 1.0, 5.0, 10.0, 20.0, 60.0, 100.0, 200.0, 400.0 \mu\text{g}/\text{L}$ ,线性方程为 $y = 2.996 \times 10^{-2}x + 3.126 \times 10^{-2}$ 。根据实际样品溶液中碘的浓度,测定样品时选择 $0 \sim 100.0 \mu\text{g}/\text{L}$ 为方法工作曲线,相关系数( $r$ )均优于 $0.9990$ ,结果见表1。

表1 方法线性范围及检出限

测定元素	$m/z$	内标	线性范围 ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	相关系数 ( $r$ )	检出限 ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )
碘(I)	127	碲( $^{128}\text{Te}$ )	$0 \sim 400$	0.9996	0.25

### 2.3 方法精密度

以精密度考察方法的重现性。根据碘含量选择不同的饮料、啤酒进行测定,由于果汁中碘含量很低,采用标准溶液制备3个浓度的模拟样品,测定碘含量,计算相对标准偏差( $RSD$ )。结果表明,不同类型的样品、不同浓度的碘含量,测定结果的相对标准偏差 $RSD$ 均小于 $5.0\%$ 。结果见表2。

表2 方法精密度测定结果

样品名称	测定值( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )							平均值( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	$RSD(\%)$
凉茶	25.8	24.6	24.1	24.2	25.0	25.1	24.0	24.8	2.6
啤酒	24.3	25.3	26.7	24.1	27.0	26.9	26.8	25.9	4.9
模拟橙汁	37.0	36.7	37.0	37.2	38.5	38.5	38.8	37.7	2.3
模拟橙汁	72.5	74.1	73.9	73.3	73.2	74.7	75.0	73.8	1.2
模拟橙汁	110.3	109.4	108.7	108.3	110.3	110.8	112.2	110.0	1.2

### 2.4 加标回收率

选择不同类型的市售饮料、啤酒、果汁等样品,分别在其中加入低、中、高3个浓度的碘标准溶液,测定其碘含量,计算加标回收率。结果表明,对于不同类型的样品,3个浓度的加标回收率均在 $88.8\% \sim 106.3\%$ 之间。结果见表3。

表3 方法加标回收测定结果

样品	本底值 ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	加入值 ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	测定值 ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	回收率 (%)
凉茶	3.1	40	38.9	89.6
		80	76.4	91.6
		120	111.5	90.3
橙汁	0	40	37.7	94.2
		80	73.8	92.2
		120	110.0	91.7
啤酒 a	6.1	50	50.5	88.8
		100	95.6	89.6
		200	180.2	93.1
啤酒 b	0	50	47.8	95.6
		100	106.3	106.3
		180	185.4	103.0

### 2.5 实际样品测定

选择不同类型的市售饮料、啤酒、果汁等样品,测定其碘含量,结果见表4。由测定结果可知,市售饮料、啤酒及果汁中碘含量均较低。

表4 市售饮料、果汁、啤酒样品中碘含量测定结果( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )

样品名称	测定值	样品名称	测定值
凉茶	24.8	啤酒1	24.0
苹果汁	0	啤酒2	5.4
绿茶	36.8	啤酒3	2.8
功能饮料	12.9	啤酒4	11.1
橙汁	0	啤酒5	22.2
红茶1	45.6	啤酒6	0
红茶2	0	啤酒7	6.3

## 3 讨论

### 3.1 前处理条件选择

在酸性和中性介质中用ICP-MS测定碘含量存在严重的记忆效应,精密度差;而在稀氨水( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )介质中碘的记忆效应大为减弱<sup>[9]</sup>。考虑到碱性介质对碘的记忆效应影响较小,测定结果稳定,本实验选择四甲基氢氧化铵(TMAH)作为提取剂。在

样品中分别加入0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 ml TMAH, 超声提取优化实验条件, 结果表明当TMAH的浓度大于1.0 ml时, 提取效率达到一平台, 考虑到TMAH为强碱, 选择1.5 ml TMAH为提取剂用量。对提取过程中双氧水的加入量进行优化, 分别加入0、0.4、0.5、1.0 ml双氧水, 实验结果表明双氧水的加入量对提取效率无太大影响, 未加双氧水时, 提取液颜色呈黄褐色, 随着双氧水加入量的增加, 提取液颜色逐渐变浅, 这是因为双氧水具有氧化性, 对溶液有漂白作用。综合考虑上述条件, 故选择1.5 ml TMAH + 0.4 ml双氧水为本方法提取液。

### 3.2 内标的选择

对于ICP-MS而言, 采用内标校正是克服样品基体效应最有效的方法之一。根据内标元素的选择原则, 一般选择内标元素的质核比接近待测元素。本实验分别选用铟( $^{115}\text{In}$ )和碲( $^{128}\text{Te}$ )作为内标元素进行条件实验。实验结果表明选用碲( $^{128}\text{Te}$ )作内标时, 测定结果稳定, 重现性好, 因此本实验选择用碲( $^{128}\text{Te}$ )作为内标元素。

### 3.3 标准溶液介质的选择

考虑在酸性和中性介质中, 碘化物稳定性较差, 碘的记忆效应明显, 在弱碱性介质中碘信号比

较稳定, 以及标准溶液与提取液的pH值等多种因素, 本实验选择用3%四甲基氢氧化铵配制标准溶液。

### 参考文献

- [1] 邱会东, 冯承劲, 李刚, 等. 食品中碘的测定研究进展[J]. 食品与机械, 2005, 21(6): 60-62.
- [2] 李春娟, 彭丽萍, 李东刚. 分光光度法测定饮料中的碘[J]. 齐齐哈尔大学学报, 2002, 18(4): 30-32.
- [3] 董学芝, 晋晓苹, 赵永福, 等. 催化光度法测定蔬菜中微量碘的研究[J]. 分析实验室, 2007, 26(5): 92-95.
- [4] 丁建文, 丁建武, 付克万, 等. 示波极谱法测定大米等样品中的碘[J]. 中华预防医学杂志, 2002, 36(1): 47-48.
- [5] 任韧, 陈筱君. 气相色谱法测定大米中的微量碘[J]. 中国卫生检验杂志, 2001, 11(3): 329.
- [6] 胡玉英, 但德忠, 李平. 扫描极谱法测定饮料和食盐中的碘[J]. 矿物岩石, 1999, 19(4): 90-92.
- [7] 莫曦明, 梁旭霞, 陈砚滕, 等. 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定饮用水中碘元素[J]. 中国卫生检验杂志, 2006, 16(10): 1179-1180.
- [8] 彭碧玉, 莫曦明, 杨挺立, 等. 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定尿中碘[J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 17(11): 1946-1947.
- [9] 黄光明, 窦银萍, 张静梅, 等. 电感耦合等离子体质谱法同时测定地下水中硼溴碘[J]. 岩矿测试, 2008, 27(1): 25-28.

## 实验技术与方法

### 枸杞原汁常温保鲜技术的研究

刘敦华<sup>1</sup> 潘泰安<sup>2</sup> 潘国祥<sup>2</sup> 邱绚波<sup>2</sup> 潘宁军<sup>2</sup> 余娟<sup>2</sup>

(1. 宁夏大学农学院食品系, 宁夏 银川 750021;

2. 宁夏福德生物食品工程有限公司, 宁夏 银川 750002)

**摘要:**目的 探讨枸杞原汁生产工艺与常温保鲜技术。方法 按照国标方法测定枸杞营养成分, 研究了去籽、去皮、果汁分离、护色、杀菌等工艺条件对枸杞原汁质量的影响。结果 加入0.2%的维生素C和柠檬酸混合添加剂, 在高温长时杀菌(80~85℃/20 min)。结论 采用此保鲜方法使产品色泽正常, 有天然的光泽, 保质期长。

**关键词:** 枸杞原汁; 常温保鲜; 营养成分

中图分类号: TG1 文献标识码: A 文章编号: 1004-8456(2010)04-0350-03

#### Research on Preservation Technology of *Lycium Barbarum L.* Juice at Normal Temperature

LIU Dun-hua, PAN Tai-an, PAN Guo-xiang, QIU Xuan-bo, PAN Ning-jun, YU Juan

(Agricultural College, Ningxia University, Ningxia Yinchuan 750021, China)

**Abstract: Objective** Research on *Lycium barbarum L.* juice production process and normal temperature preservation

收稿日期: 2010-05-30

作者简介: 刘敦华 男 教授 研究方向为食品质量与安全 Email: dunhualiu@126.com