

基于气相色谱法的牛奶碘含量检测方法优化与比较研究

黄雅薇，侯晓锋，曹文燕*，王美娜，张 宵，马建军，翟 婧

（保定蒙牛饮料有限公司，河北省乳品智能化检测技术重点实验室，河北保定 072450）

摘 要： [目的]本研究聚焦于《GB 5009.267—2020 食品安全国家标准 食品中碘的测定》中气相色谱法测定碘含量的前处理优化，以降低检测成本和缩短检测时间，提高检测效率及准确性。[方法]采用离心管取代分液漏斗，降低称样量，增加漩涡、离心、优化丁酮加入量等探索最优检测方法。[结果]优化后气相色谱法与国标中气相色谱法相比，回收率、精密度、重复性及检出限均表现出良好水平。[结论]优化后气相色谱法克服了前处理繁琐的缺陷，能够简便、快速且精准测定牛奶碘含量，适用于大批量牛奶碘含量检测。

关键词： 碘；牛奶；气相色谱法

文章编号：1671-4393（2026）03-0080-08

DOI:10.12377/1671-4393.26.03.12

Optimization and Comparative Study of Iodine Content Detection Method in Milk Based on Gas Chromatograph

HUANG Yawei, HOU Xiaofeng, CAO Wenyan*, WANG Meina, ZHANG Xiao, MA Jianjun, ZHAI Jing

（Baoding Mengniu Beverage Co., Ltd., Hebei Province Key Laboratory of Intelligent Testing Technology for Dairy Products, Baoding Hebei 072450）

Abstract: [Objective]This study focused on the optimization of the sample pretreatment process for the determination of iodine content in food by gas chromatography stipulated in “GB 5009.267—2020 Food Safety

基金项目： 河北省乳品智能化检测技术重点实验室项目（SZQ2020018）

作者简介： 黄雅薇（1984-），女，河北保定人，本科，中级工程师，研究方向为食品检验检测；

侯晓锋（1987-），男，河北张家口人，本科，研究方向为食品质量与安全、食品检测和追溯系统；

王美娜（1984-），女，河北保定人，本科，中级工程师，研究方向为食品检验检测；

张 宵（1988-），女，河北保定人，本科，中级工程师，研究方向为食品检验检测；

马建军（1984-），男，内蒙古呼和浩特人，本科，研究方向为行政管理。

翟 婧（1993-），女，河北保定人，本科，中级工程师，研究方向为食品检验检测。

***通信作者：** 曹文燕（1987-），女，山东济南人，本科，高级工程师，研究方向为食品质量与安全、食品检测和追溯系统。

National Standard Determination of Iodine in Food”，aiming to reduce the detection cost, shorten the detection time, and improve the detection efficiency and accuracy.[Method]Replace the separatory funnel with a centrifuge tube to reduce the sample weighing, increase the number of vortexing and centrifugation, and optimize the amount of butanone added to explore the optimal detection method.[Result]The optimized gas chromatography method demonstrated excellent performance in terms of recovery rate, precision, repeatability and detection limit when compared with the gas chromatography method specified in the national standard.[Conclusion]By overcoming the cumbersome problem of pretreatment, the optimized gas chromatography method was possible to accurately and quickly determine the iodine content in milk, and it was suitable for the large-scale detection of iodine content in milk.

Keywords: iodine; milk; Gas Chromatography (GC)

牛奶作为人类日常饮食中的重要组成部分，富含多种营养物质，其中碘元素虽属微量成分，却在维持人体健康方面发挥着不可替代的作用。缺碘可导致克汀病、甲状腺肿大等疾病；碘摄入过量则可能引发甲状腺功能减退、自身免疫性甲状腺疾病甚至甲状腺癌^[1]。据不完全统计，中国成人甲状腺疾病总体患病率20%~30%（含甲减、甲亢、甲状腺结节、桥本甲状腺炎等），其中甲状腺结节最常见（20%~25%），且女性显著高发，女性：男性为3：1~8：1（女性自身免疫性疾病易感性更高）。随着年龄增长，患病率逐渐升高，40岁以上女性亚临床甲减患病率超10%，60岁以上人群临床甲减患病率2%~3%^[2, 3]。中国居民膳食碘的具体摄入量参照《中国居民膳食营养素参考摄入量（2023版）》，中国18岁及以上成人碘的推荐摄入量为120 μg/d，可耐受最高摄入量为600 μg/d^[4]。因此，准确测定牛奶碘含量对保障公众健康、优化膳食结构以及制定科学的食品安全标准有重要意义。

目前，《GB 5009.267—2020 食品安全国家标准 食品中碘的测定》是检测食品中碘含量的主要依据。其中气相色谱法^[5-9]是碘含量检测的常用方法。然而，该法在实际应用中存在前处理步骤繁琐、耗时长、成本高等问题，限制其在大批量样品检测中的应用效率^[1]。为解决上述问题，本研究旨在优化前处理方法，通过简化操作步骤、降低样品用量、

引入高效分离技术等手段，提高检测效率并降低成本，同时确保检测结果的准确性和可靠性。

1 试验材料与方法

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器

Agilent7890A 气相色谱仪（配置ECD检测器），安捷伦科技有限公司；旋涡混合器，德国IKA公司；高速冷冻离心机，上海力申科学仪器有限公司；电子天平（AL204），梅特勒-托利多仪器（上海）有限公司。

1.1.2 试剂

过氧化氢（H₂O₂，体积分数为30%）、正己烷（C₆H₁₄，色谱纯），北京汇海科仪科技有限公司；亚铁氰化钾[K₄Fe（CN）₆·3H₂O]、乙酸锌（ZnCH₃COO）₂、丁酮（CH₃COCH₃，色谱纯）、硫酸（H₂SO₄，优级纯）、福晨（天津）化学试剂有限公司。

1.1.3 试剂配制及标准溶液配制

过氧化氢（3.5%）：量取11.7 mL过氧化氢，用水稀释至100 mL；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；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；碘标准储备液（1.0 mg/mL）：称取131.0 mg 碘化钾（精确至0.1 mg），用水溶解并定容

至100 mL；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 100 μg/mL的碘溶液，用水定容至100 mL，混匀，临用前配制^[10]。

1.2 碘标准测定工作溶液制备

分别移取 1.0、2.0、4.0 、8.0、12.0 mL碘标准工作液，对应1.0、2.0、4.0、8.0、12.0 μg的碘，其余分析步骤与试样同步处理。

1.3 国标与优化气相色谱法前处理步骤

对比国标与优化气相色谱法前处理步骤，具体差异见表1。

1.4 仪器参数

色谱柱进样口温度260 ℃；进样量1.0 μL；分流模式：分流比1：1；色谱柱流量1.5 mL/min；ECD检测器温度300 ℃；参考程序升温，初温55 ℃，保持时间3 min；以10 ℃/min 升温至90 ℃，保持0.5 min 后再以20 ℃/min升温至220 ℃并保持运行1 min。

1.5 试验方法

本研究采用气相色谱法对牛奶样品碘含量进行测定，采用Agilent7890A气相色谱仪（ECD检测器），依据1.4仪器参数设定色谱条件，对前处理后的试样测定液进行进样检测，记录峰面积、噪声等色谱数据，通过标准曲线计算样品碘含量。

丁酮添加量单因素试验：丁酮可促进碘离子与

衍生化试剂充分反应，生成易挥发的碘代物。通过将生成的碘代物从水相萃取至有机相，可有效去除杂质，提升检测灵敏度。同时，丁酮可溶解脂肪等非极性物质，减少色谱分析中的背景干扰。为确定丁酮添加量的合理范围，设置0.2、0.5、1.0、1.5、2.0 mL 5个梯度进行试验。各试验组在保持其他条件一致的前提下，分别添加不同体积的丁酮，在相同条件下进行反应。随后基于气相色谱法，采用单因素方差分析法对丁酮添加量的影响进行统计分析。

方法学验证试验：分别开展回收率、精密度、重复性试验，对比国标与优化气相色谱法的检测性能；采用过程能力分析方法，对优化前后碘回收率的过程能力指数（Cp、Cpk）进行计算与分析，评估前处理优化对方法稳定性的提升效果。

2 结果和分析

2.1 国标与优化气相色谱法前处理效果对比

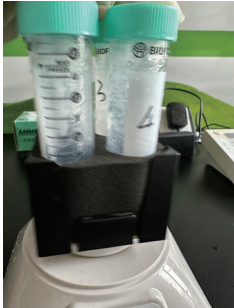
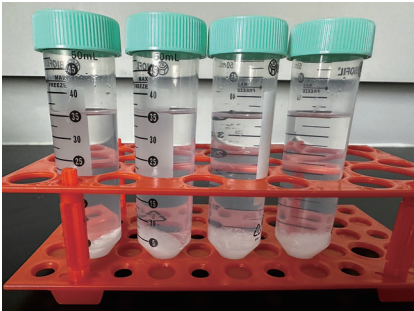
国标与优化气相色谱法的前处理操作效率对比见表2，优化方法在各环节均实现了操作简化和耗时缩短。

由表2可知，国标方法称样量为20 g，样品总体积较大，操作繁琐耗时。优化方法称样量减至10 g，样品总体积降低使后续操作更便捷高效，节省处理时间同时减少样品等耗材用量。在蛋白沉淀环节，

表 1 国标与优化气相色谱法前处理步骤对比

Table 1 Comparison of Pre-treatment Steps in National Standards with Those in Optimized Gas Chromatography Method		
前处理步骤	国标气相色谱法	优化气相色谱法
称量及沉淀	称取 20 g 牛奶样品、5 mL 亚铁氰化钾、5 mL 乙酸锌至 100 mL 容量瓶，混匀定容静置 10 min，过滤，取滤液 10 mL 于分液漏斗中，加 10 mL 水	称样量 10 g 牛奶样品、5 mL 亚铁氰化钾、5 mL 乙酸锌至 50 mL 离心管，加水至 30 mL 漩涡 2 min，离心 5 min（转速 8 000 r/min），取上清液 10 mL
样品衍生	向分液漏斗中依次加入 0.7 mL 硫酸、0.5 mL 丁酮、2 mL 过氧化氢溶液，充分混匀，室温静置 20 min	向离心管中依次加入 0.7 mL 硫酸、0.5 mL 丁酮、2 mL 过氧化氢溶液，充分混匀，室温静置 20 min
样品提取	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，用正己烷定容，制得试样测定液。同时做空白试验	加入 20 mL 正己烷，漩涡振荡萃取 2 min。静置分层后，将有机相移入另一离心管再二次萃取。合并有机相，用水洗涤 2～3 次，加无水硫酸钠漩涡 1 min 后离心 2 min（转速 5 000 r/min），取有机相于 50 mL 容量瓶，用正己烷定容，制得试样测定液。同时做空白试验

表 2 国标与优化气相色谱法的前处理操作效率对比

Table 2 Comparison of Pre-treatment Operation Efficiency between National Standard Gas Chromatography Method and Optimized Gas Chromatography Method		
前处理步骤	国标气相色谱法	优化气相色谱法
称样量	20 g 混匀静置 10 min，过滤 40 min	10 g 漩涡 2 min，离心 5 min
蛋白沉淀		
衍生、提取		
去除无水硫酸钠		

国标方法整体耗时漫长，过滤操作依赖人工等待，效率低下。而优化方法借助仪器设备快速分离蛋白沉淀，大幅缩短处理时间，工作效率显著提升。在衍生、提取环节，国标方法采用分液漏斗不仅占用空间大，还需人工振荡2 min，若力度和频率不均，会影响提取效果的一致性。优化方法通过仪器进行标准稳定振荡，更能保障提取效果的稳定均一。在去除脱水后无水硫酸钠的环节，国标方

法使用滤纸过滤，速度慢且易堵塞，影响进度与效果。优化方法利用离心力，在可控的转速条件下，更加稳定高效。

2.2 基于气相色谱法的丁酮添加量单因素方差分析结果

基于气相色谱法的丁酮添加量单因素方差分析结果（表3）显示，丁酮添加量对峰面积无显著影响（ $P=0.083$ ）。丁酮添加量对噪声有极显著影响

($P<0.001$)，噪声随添加量增加而升高。丁酮添加量对回收率有显著影响 ($P=0.002$)，需进一步分析具体差异。

表 3 单因素方差分析结果

Table 3 Results of One-way ANOVA Analysis

指标	F	P 值	显著性 ($\alpha=0.05$)
峰面积	3.14	0.083	无显著差异
噪声	30.25	< 0.001	显著差异
回收率	6.78	0.002	显著差异

2.2.1 峰面积与丁酮添加量关系

表4显示，峰面积先升高后轻微波动，但无统计学显著趋势。丁酮添加量对峰面积影响有限，可忽略。

表 4 峰面积、噪声和回收率与丁酮添加量关系

Table 4 Relationship between Peak Area, Noise and Recovery Rate and Butanone Addition Amount

丁酮添加量(mL)	峰面积 (mV·s)	噪声 (mV)	回收率 (%)
0.2	652.3	1.393 5	82.36~86.77
0.5、1.0	685.1	1.552 1	98.42~101.94
1.5、2.0	687.1	3.122 9	96.39~105.33

2.2.2 噪声与丁酮添加量关系

表4显示，噪声随丁酮添加量增加呈明显上升趋势 ($R^2=0.95$)。高丁酮添加量 (>1 mL) 会显著增加噪声，可能影响检测灵敏度。

2.2.3 回收率与丁酮添加量关系

表4显示，丁酮添加量为低剂量 (0.2 mL) 时，回收率偏低 (82.36%~86.77%)，可能存在提取不完全；丁酮添加量为中剂量 (0.5 mL、1.0 mL) 时，回收率接近100% (98.42%~101.94%)，方法性能最佳。丁酮添加量为高剂量 (1.5 mL、2.0 mL) 时，回收率波动增大 (96.39%~105.33%)，可能出现过载或干扰。

不同丁酮添加量条件下各实验组回收率的组间差异分析结果见表5。低剂量组 (0.2 mL) 与中剂量组 (0.5、1.0 mL) 的回收率差异显著。中高剂量组间 (0.5、1.5、2.0 mL) 无显著差异，但需注意高剂量添加时的回收率波动性。

表 5 回收率的组间差异分析结果

Table 5 Analysis Results of Inter-group Differences in Recovery Rate

丁酮添加量比较组别 (mL)	回收率平均值之差	P 值	显著性
0.2 vs 0.5	15.1	0.001	显著
0.2 vs 1.0	16.5	<0.001	显著
0.5 vs 1.5	2.8	0.412	不显著
1.5 vs 2	3.2	0.720	不显著

综上所述，丁酮添加量为低剂量 (0.2 mL) 时，回收率显著偏低 ($<87\%$)，可能影响检验准确性，丁酮添加量为高剂量 (>1.5 mL) 时，噪声显著增加 ($>3.12\text{mV}$)，回收率波动性升高 (96.39%~105.33%)。因此丁酮添加量为0.5、1.0 mL时表现较好，在此条件下，回收率接近100% (98.42%~101.94%)，噪声较低 (1.55~2.12 mV)，考虑样品加入量对环境安全的影响，确定最佳丁酮添加量为0.5 mL。

2.3 前处理优化前后碘回收率的过程能力分析

前处理优化前后碘回收率的分布情况见图1，优化后回收率的分布更集中于目标值，整体波动显著减小。

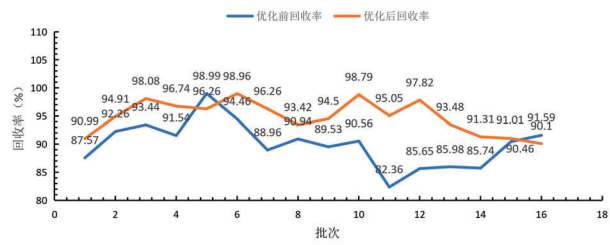


图 1 前处理优化前后碘回收率的过程能力分析

Figure 1 Process Capability Analysis of Iodine Recovery Rate Before and After Pre-treatment Optimization

前处理优化前后碘回收率的过程能力数据及方法性能分析结果见表6。回收率为80%~110%时，优化前过程能力指数 $C_p=1.29$ ，优化后提升至1.74，表明优化后过程的整体波动显著减小，潜在能力更强。优化前过程能力指数 $C_{pk}=0.86$ (低于1.0)，表明过程均值偏离规格中心且波动较大，存在较高的不合格风险。优化后 $C_{pk}=1.72$ (高于1.33)，表明过程均值更接近规格中心 (95%)，且波动受控，过程稳定性和一致性显著改善。优化后回收率样本均

值从90.03%提升至94.77%，更接近目标值（规格中心95%）；标准差从3.89%降至2.87%，过程波动减少26%。综上所述，前处理优化后，碘回收率的过程能力全面优化，Cpk提升100%，达到行业较高水平（通常要求Cpk≥1.33）。

表 6 前处理优化前后碘回收率的过程能力数据及方法性能分析结果

Table 5 Process Capability Data and Method Performance Analysis Results of Iodine Recovery Rate Before and after Pre-treatment Optimization		
过程能力指标	优化前	优化后
规格下限（%）	80	80
规格上限（%）	110	110
目标值（%）	95	95
样本均值（%）	90.03	94.77
样本数量（个）	16	16
标准差（%）	3.89	2.87
Cp	1.29	1.74
Cpk	0.86	1.72

2.4 样品溶液气相色谱图、标准曲线图

如图2~5所示，国标与优化气相色谱法的目标峰形均表现良好，且无干扰峰。依据仪器方法对样品溶液进行气相色谱分析，所得谱图显示线性关系良好。国标方法相关系数R=0.999 72，曲线回归方程为y=200.219 72x+33.217 46；优化方法相关系数R=0.999 88，曲线回归方程为y=885.617 04x+23.268 15。优化方法的曲线斜率显著高于国标方法，表明优化方法对浓度测定的灵敏度更高；国标方法曲线的截距高于优化方法，且国标方法的背景信号较大；两条曲线的相关系数均接近1，表明线性拟合较好且优化方法的线性关系优于国标法曲线。

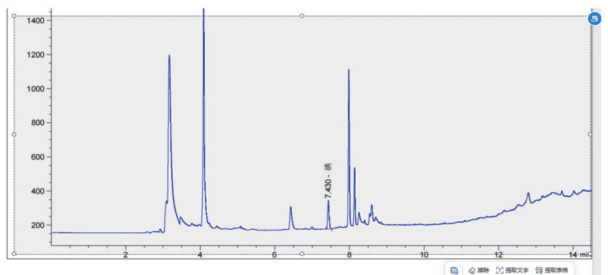


图 2 国标方法样品气相色谱图
Figure 2 Gas Chromatogram of Sample Using National Standard Method

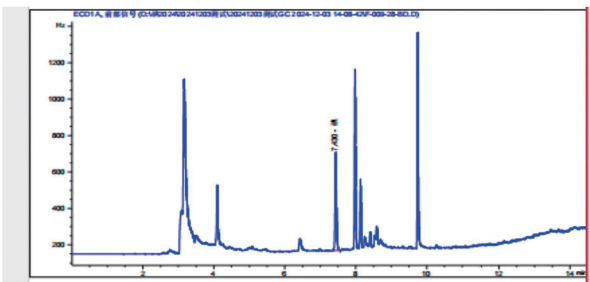


图 3 优化方法样品气相色谱图
Figure 3 Sample Gas Chromatogram of the Optimization Method

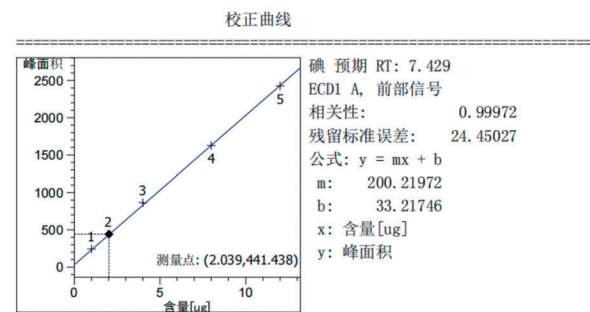


图 4 国标气相色谱法标准曲线图
Figure 4 Standard Curve Chart of National Standard Gas Chromatography Method

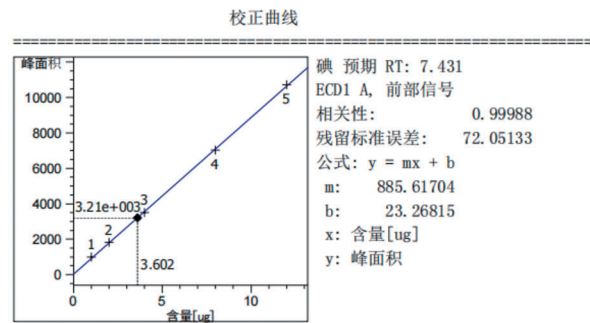


图 5 优化气相色谱法标准曲线图
Figure 5 Standard Curve Chart of Optimized Gas Chromatography Method

2.5 国标与优化气相色谱法回收率对比

如表7所示，两种加标浓度下的皮尔逊相关系数分别为0.78、0.82，表明两组数据之间正相关性较强，即两种方法测得数据有较高的相关性。国标与优化气相色谱法的回收率对比结果表明，优化方法在不同浓度点的回收率表现良好，且优于国标方法。

表 7 国标与优化气相色谱法回收率对比										单位: mg/kg
Table 7 Comparison of Recovery Rates between National Standards and Optimized Gas Chromatography Method										Unit:mg/kg
加标浓度	检测方法	结果 1	结果 2	结果 3	结果 4	结果 5	结果 6	回收率 (%)	相对标准偏差 (RSD)	皮尔逊相关系数
0.07	国标气相色谱法	0.063	0.061	0.065	0.065	0.064	0.069	87.57 ~ 98.99	0.002 43	0.78
0.07	优化气相色谱法	0.065	0.064	0.066	0.069	0.068	0.067	90.99 ~ 98.08	0.001 71	
0.35	国标气相色谱法	0.290	0.300	0.300	0.300	0.320	0.320	82.36 ~ 91.59	0.011 20	0.82
0.35	优化气相色谱法	0.330	0.340	0.330	0.320	0.320	0.320	90.02 ~ 97.82	0.007 45	

2.6 优化方法精密度试验结果

采用2、4、8 μg/kg 3 个曲线浓度点，分别按不同方法处理并依据1.4色谱条件连续进样6 次。依据《GB/T 27404—2008 实验室质量控制规范 食品理化检测》^[11]附录F.3精密度要求，被测组分含量为10 μg/kg时，实验室内变异系数要求≤21%。如表8所示，优化气相色谱法在2 μg和8 μg浓度下偏差表现尤为稳定。

2.7 重复性试验结果

以0.07、0.20、0.35 mg/kg为加标浓度点，对同一样品称取6 份，按不同方法步骤与1.4色谱条件操作进样。依据《GB/T5009.295—2023食品安全国家标准 化学分析方法验证通则》^[12]4.1.6.1.1要求：被测组分含量在1 μg/kg时，重复性相对标准偏差≤30%，由表9可知，国标和优化气相色谱法的相对标准偏差RSD均远小于30%的限值要求，表明两种方法均具有良好的重复性；且优化方法在0.07、0.35 mg/kg两个加标浓度点的RSD均低于国标方法，仅

0.20 mg/kg浓度点略高，整体而言优化气相色谱法的重复性更优，检测结果的稳定性更强。

表 9 国标与优化气相色谱法重复性试验结果			
Table 9 Results of Repetitiveness Test of National Standard Method and Optimized Gas Chromatography Method			
国标气相色谱法加标浓度点 (mg/kg)	相对标准偏差 (RSD) (%)	优化气相色谱法加标浓度点 (mg/kg)	相对标准偏差 (RSD) (%)
0.07	1.06	0.07	0.76
0.20	0.86	0.20	2.34
0.35	2.27	0.35	2.06

3 结论

本研究对牛奶碘含量检测方法的优化与系统比较，显示所建立的优化方法有多个显著优势。在操作方面，采用离心管代替分液漏斗，显著降低设备占用空间，结合漩涡离心，可更精准、快速完成检测，有效提升工作效率；在数据方面，优化方法在回收率、精密度及重复性等关键指标上均优于国标

表 8 优化气相色谱法精密度试验结果							
Table 8 Results of Precision Test for Optimized Gas Chromatography Method							
浓度点 (μg/kg)	峰面积	峰面积	峰面积	峰面积	峰面积	峰面积	实验室内变异系数 (CV) %
2	2 357.8	2 307.5	2 313.8	2 324.2	2 321.5	2 303.9	0.84
4	3 836.5	3 870.4	3 879.1	3 898.0	3 974.2	3 840.9	1.30
8	7 694.0	7 753.7	7 810.8	7 809.5	7 643.7	7 778.2	0.87

方法，展现出良好的检测稳定性与可靠性。这表明实际进行牛奶碘含量检测，尤其是大批量检测时，该优化方法能更高效、准确地获取检测结果，为保障乳制品质量以及为人群对碘摄入情况评估提供可靠、实用的检测手段，有良好的应用前景和实践价值。未来需结合精准检测技术与大数据分析（如自动化与智能化前处理技术、快速检测技术与便携化设备、大数据与人工智能），实现从“被动监管”到“主动健康管理”的升级。

参考文献

[1] 谭进衍. 气相色谱法测定奶粉中碘的含量前处理方法改良[J].中国食品, 2018 (18): 131-133.

[2] 吴伯龙. 吉林省碘缺乏病防治现状及策略研究[D]. 长春: 吉林大学, 2014.

[3] 于园, 冯波. 碘与甲状腺疾病的研究进展[J]. 药品评价, 2015 (9): 45-48.

[4] 中国营养学会. 中国居民膳食营养素参考摄入量 (2023版) [M]. 北京: 科学出版社, 2023.

[5] 何海茵, 李南, 余春丽, 等. 气相色谱法测定食盐中的碘含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11 (16): 5494-5500.

[6] 王树奇. 气相色谱法测定乳粉中碘含量样品前处理方案的探讨和优化[J]. 现代食品, 2022, 28 (13): 156-160.

[7] 朱洁, 李卓, 周优. 气相色谱法测定乳制品中碘含量的分析与优化[J]. 现代食品, 2018 (23): 79-82.

[8] 梁琳. 气相色谱法测定液态乳中碘含量的方法优化[J]. 乳业科学与技术, 2025, 48 (2): 15-19.

[9] 黄会秋. 气相色谱法测定加碘食盐中碘[J]. 食品科学, 2002, 23 (1): 122-123.

[10] 国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. GB 5009.267—2020 食品安全国家标准 食品中碘的测定[S].

[11] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 27404—2008 实验室质量控制规范 食品理化检测[S].

[12] 中华人民共和国国家卫生健康委员会, 国家市场监督管理总局. GB/T5009.295—2023 食品安全国家标准 化学分析方法验证通则[S].