

中华人民共和国国家标准

《饲料中碘的测定》

# 编制说明

(征求意见稿)

国粮武汉科学研究设计院有限公司

四川威尔检测技术股份有限公司

2022年8月

# 目 录

一、工作简况	1
1.1 任务来源	1
1.2 标准修订背景	1
1.3 工作过程	4
二、国家标准编制原则、主要内容及其确定依据	7
2.1 标准编制原则	7
2.2 主要修订内容	7
2.2.1 修改适用范围	7
2.2.2 增加电感耦合等离子体质谱法	7
2.3 电感耦合等离子体质谱法方法学研究	8
2.3.1 提取方法考察	8
2.3.2 样品粉碎粒度考察	12
2.3.3 线性范围考察	13
2.3.3 方法检出限和定量限	15
2.3.4 回收率和精密度试验	17
2.4 硫氰酸铁-亚硝酸催化动力学法修订	23
2.4.1 标准溶液工作曲线的制备	23
2.4.2 样品前处理方法选择和优化	28
2.4.3 检出限、定量限和重复性试验	31
2.5 方法适用性考察	32
注：“/”代表“未检测”	32
2.6 修订前后技术内容的对比	32
三、试验验证的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效果	36
四、与国际、国外同类标准技术内容的对比情况，或者与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况	37
五、采标情况，以及是否合规引用或采用国际国外标准	37
六、与有关法律、法规的关系	37
七、重大分歧意见的处理经过和依据	38
八、涉及专利的有关说明	38
九、贯彻国家标准的要求，以及组织措施、技术措施、过渡期和实施日期的建议等措施建议	38
十、其他应当说明的事项	38

# 一、工作简况

## 1.1 任务来源

根据《国家标准化管理委员会关于下达 2019 年第三批推荐性国家标准计划的通知》（国标委发[2019] 29 号），本标准修订项目编号为 20193219-T-469，项目名称为《饲料中碘的测定》，项目承担单位为国粮武汉科学研究设计院有限公司[国家饲料质量监督检验中心（武汉）]、四川威尔检测技术股份有限公司、湖北省兽药监察所。本标准由全国饲料工业标准化技术委员会提出并归口。

## 1.2 标准修订背景

碘是多种动物所必需的元素，几乎机体里的每一个细胞都含有碘。对于脊椎动物，碘主要储存于甲状腺中，其主要作用是参与机体甲状腺素的合成，甲状腺素的作用包括：体温调节，参与中间代谢、繁殖、生长和发育、造血和血液循环及神经肌肉功能的发挥。Lall（2002）研究表明，1 mg/kg~5 mg/kg 的碘能够满足大多数动物的需要；饲料中添加 4.5 mg/kg 碘，能够使大西洋鲑免受细菌性肾病的感染。Gensic（2004）研究结果表明，商品饲料中添加一定量的碘能够提高硬头鳟增重，并降低应激反应。动物碘缺乏，可使动物生长受阻、繁殖力下降，而碘用量过大，也可导致高碘甲状腺肿大，引起动物中毒。因此，准确测定饲料中碘的含量对于饲料精准配方设计生产、保障养殖动物健康具有十分重要的意义。

中华人民共和国农业农村部公告第 2045 号《饲料添加剂品种目录》和中华人民共和国农业农村部公告第 2625 号《饲料添加剂安全使用规范》均规定碘化钾、碘酸钾、碘酸钙作为矿物元素饲料添加剂，允许在猪、家禽、

牛、羊、水产动物等养殖动物配合饲料或全混合日粮中添加使用，并明确推荐添加量和最高限量，具体见表 1。

表 1 碘矿物元素饲料添加剂安全使用规范

序号	名称	来源	含量规格 (以元素计, %)	在配合饲料或全混合 日粮中的推荐添加量 (以元素计, mg/kg)	在配合饲料或全混合日 粮中的最高限量(以元 素计, mg/kg)
1	碘化钾	化学制备	≥74.9	猪 0.14 家禽 0.1~1.0 牛 0.25~0.8 羊 0.1~2.0 水产动物 0.6~1.2	蛋鸡 5 奶牛 5 水产动物 20 其他动物 10 (单独或同时使用)
2	碘酸钾	化学制备	≥58.7		
3	碘酸钙	化学制备	≥61.8		

目前，国内外有关食品、药品和饲料中碘的测定方法主要有氧化还原滴定法、砷铈催化分光光度法、液相色谱法、离子色谱法、硫氰酸铁-亚硝酸催化动力学法、电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）法等，详见表 2。我国现行有效饲料中碘的测定方法国家标准为《饲料中碘的测定 硫氰酸铁-亚硝酸催化动力学法》（GB/T 13882-2010），该方法是将试样中的有机物破坏，使碘游离出来，碘离子在有适量亚硝酸存在的稀硝酸溶液中，能催化硫氰酸铁褪色，在一定范围内，硫氰酸铁的褪色速度与碘离子浓度呈线性关系，可用分光光度计测定。由于硫氰酸铁-亚硝酸催化动力学法化学试剂、温度和时间影响因素多，要求严控催化反应时间，对检测人员技术能力和熟练程度要求特别高，稍有操作把控不到位，制作的标准工作曲线线性差、达不到要求，测定结果重复性和稳定性差，测定结果准确性、可靠性无法保证，导致许多饲料检测机构、企业实验室无法采用该标准完成样品检测，采标率非常低。

表2 国内外食品、药品和饲料中碘的测定标准方法

序号	标准编号	标准名称	检测方法
1	ISO 20647:2015	婴儿配方奶粉和成人营养配方奶粉 总碘的测定 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)	ICP-MS
2	AOAC 925.56:1925	加碘盐中碘的测定 滴定法	滴定法
3	AOAC 932.21:1932	药品中碘的测定 滴定法	滴定法
4	AOAC 982.39:1984	甲状腺药物中碘的测定 微分脉冲极谱法	微分脉冲极谱法
5	AOAC 992.22:1992	巴氏消毒液态奶和脱脂奶粉中碘(碘化物)的测定 液相色谱法	液相色谱法
6	The European Standard EN 15111:2007	食品 微量元素的测定. ICP-MS(电感耦合等离子体质谱法)测定碘含量	ICP-MS
7	BS EN 17050 - 2017	动物饲料 抽样和分析方法 电感耦合等离子体质谱法测定动物饲料中碘	ICP-MS
8	GB 5009.267—2020	食品安全国家标准 食品中碘的测定	ICP-MS 氧化还原滴定法 砷铈催化分光光度法
9	SN/T 3727—2013	进出口食品中碘含量的测定 离子色谱法	离子色谱法
10	SN/T 3154—2012	出口藻类植物中碘含量的测定 电感耦合等离子体质谱法	ICP-MS
11	GB/T 13882—2010	饲料中碘的测定 硫氰酸铁-亚硝酸催化动力学法	催化动力学法

本次修订拟改进硫氰酸铁-亚硝酸催化动力学法中碘标准曲线绘制方法和样品前处理方法，设法提高硫氰酸铁-亚硝酸催化动力学反应的可控程度，提高方法的稳定性和重复性；增加国内外常用的电感耦合等离子体质谱法，开展样品前处理研究和方法学考察，考察方法的适用性。通过本次修订，目的是提高饲料中碘的测定方法国家标准的可操作性、准确性和稳定性，保障饲料产品的质量安全，促进我国饲料工业、畜牧业和水产养殖业的高质量发展。

### 1.3 工作过程

#### 1.3.1 成立标准编制小组

国粮武汉科学研究设计院有限公司[国家饲料质量检验检测中心（武汉）]、四川威尔检测技术股份有限公司、湖北省兽药监察所接到国家标准修订任务后，成立了标准编制小组，落实了分工，因标准修订工作需要，2021年6月四川省粮油中心监测站作为项目参与单位加入本标准项目的修订工作，详见表3。

表3 标准主要起草人员和任务分工

人 员	职 称	任 务 分 工
张风枰	教授级高工	项目主持人，负责项目的全面工作
黄昌郡	工程师	检测方法研究、样品检测
刘 均	助理工程师	检测方法研究、样品检测、方法验证
钱 昉	副研究员	技术路线确定，标准文本和编制说明编写和完善
李 芳	高级工程师	检测方法研究
张艳红	工程师	检测方法研究
李德祥	助理工程师	检测方法研究
刘小敏	副研究员	检测方法研究
王 俊	研究员	标准文本和编制说明编写和完善
杨 军	副研究员	标准文本和编制说明编写和完善
李贵友	副研究员	检测方法研究

#### 1.3.2 标准修订技术路线和方案制定

2019年10月，标准编制小组查阅了国内外有关标准文献资料，制定了标准修订内容和技术路线草案。2019年12月，国粮武汉科学研究设计院有限公司[国家饲料质量监督检验中心（武汉）]在湖北省武汉市组织有关专家、主要起草人员召开标准修订项目启动会，确定标准修订的主要内容、

技术路线、分工、完成时限等。

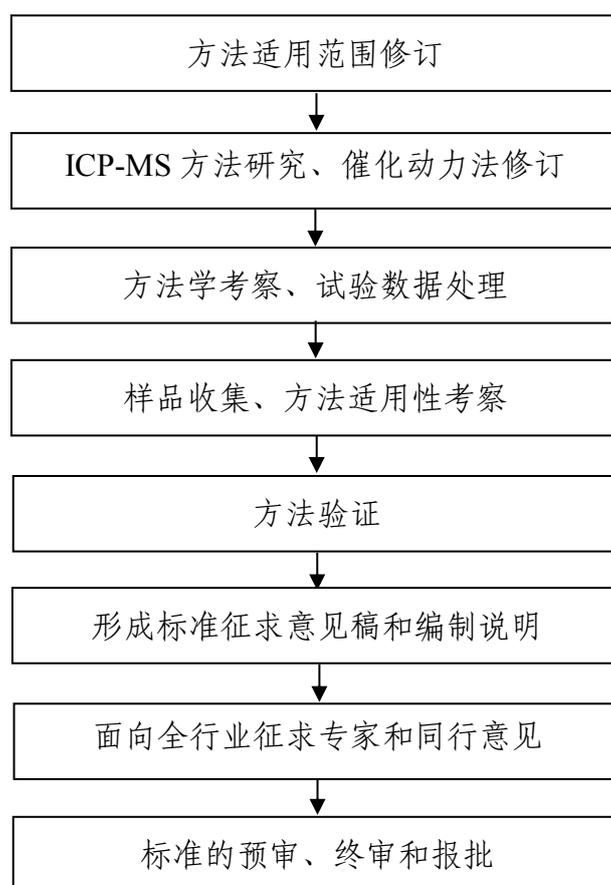


图 1 标准修订技术路线图

### 1.3.3 样品收集、方法学研究和实际样品检测

2020 年 1 月~2022 年 3 月，开展样品收集、方法学研究和方法适用性考察等。

### 1.3.4 编写编制说明和征求意见稿、定向征求意见和标准验证

2022 年 4 月，标准编制小组完成标准文本、编制说明定向征求意见稿编制工作。2021 年 4 月 12 日~4 月 30 日，标准编制小组发送给国家饲料质检中心、省部级饲料质检机构、大中型饲料企业实验室、全国饲料工业标准化技术委员会委员等相关的质检机构、科研院所、高校、企业等单位的专家征求意见。

2022年4月~6月，标准编制小组根据定向征求意见，补充了相关试验和数据，修改、完善标准文本和编制说明，委托国家粮油标准研究验证测试中心、农业农村部饲料质量监督检验测试中心（成都）和四川省农业科学院农业质量标准与检测技术研究所完成本标准的复核验证工作。

### 1.3.5 标准预审

2022年8月11日，全国饲料工业标准化技术委员会饲料检测方法标准化工作组组织专家对国粮武汉科学研究设计院有限公司等起草的国家标准《饲料中碘的测定》（预审稿）进行了认真审查。专家组由常碧影、李祥明、罗绪刚、李云、李宏、任玉琴、霍惠玲、杨海锋、李芳、郭凤鑫10位专家组成。在听取起草专家汇报的基础上，专家组审查了标准文本及编制说明，提出如下修改意见：

（1）建议“电感耦合等离子体质谱法”为仲裁法、“硫氰酸铁-亚硝酸催化动力学法”为第二法，并调整标准文本结构；

（2）进一步补充说明碘酸根转化为碘离子，干灰化法灰化时间1.5 h、3 h的差异，并补充删除湿法的理由；

（3）进一步考察降低硫氰酸铁-亚硝酸催化动力学法定量限的可能性；

（4）根据农业农村部公告第2625号补充最高限量的回收率数据；

（5）根据样品测定数据完善精密度要求表述；

（6）按照GB/T 1.1-2020、GB/T 20001.4-2015的要求规范标准文本及编制说明。

与会专家一致同意标准起草单位按照上述意见修改形成公开征求意见稿，报全国饲料工业标准化技术委员会秘书处。

## 二、国家标准编制原则、主要内容及其确定依据

### 2.1 标准编制原则

按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》、GB/T 20001.4—2015《标准编制规则 第4部分：试验方法标准》的规定和要求编写标准全文。查阅了国内外相关文献和标准，结合现行标准存在的问题，新增电感耦合等离子体质谱法，改进硫氰酸铁-亚硝酸催化动力学法中碘标准工作曲线绘制方法和试样溶液制备方法，提高硫氰酸铁-亚硝酸催化动力学反应的可控程度，提高方法的稳定性和重复性，保证标准有效衔接，有效提升标准的科学性、先进性、稳定性和可靠性。

### 2.2 主要修订内容

#### 2.2.1 修改适用范围

本文件描述了饲料中碘测定的电感耦合等离子体质谱法和硫氰酸铁-亚硝酸催化动力学法。

本文件适用于配合饲料、浓缩饲料、精料补充料、添加剂预混合饲料和饲料原料中碘的测定。

本文件电感耦合等离子体质谱法的检出限为 0.05 mg/kg、定量限为 0.10 mg/kg，硫氰酸铁-亚硝酸催化动力学法的检出限为 0.10 mg/kg、定量限为 0.20 mg/kg。

#### 2.2.2 增加电感耦合等离子体质谱法

参考《动物饲料 抽样和分析方法 电感耦合等离子体质谱法测定动物饲料中碘》（BS EN 17050—2017）、《食品微量元素的测定 ICP-MS（电感耦合等离子体质谱法）测定碘含量》（The European Standard EN

15111:2007)、《食品安全国家标准 食品中碘的测定》(GB 5009.267 -2020)和《出口藻类植物中碘含量的测定 电感耦合等离子体质谱法》(SN/T 3154-2012)和有关文献,建立饲料中碘的测定电感耦合等离子体质谱法,选择、优化样品前处理方法、电感耦合等离子体质谱仪器参考条件,开展方法学考察。

### 2.2.3 修订硫氰酸铁-亚硝酸催化动力学法

重点对碘标准工作曲线浓度范围、催化反应温度等进行考察、优化,通过严格控制硫氰酸铁和亚硝酸盐的添加量、催化反应溶液体积,保证硫氰酸铁-亚硝酸催化动力学反应可控,标准曲线相关系数  $r \geq 0.99$ ,标准曲线稳定性好。

## 2.3 电感耦合等离子体质谱法方法学研究

### 2.3.1 提取方法考察

《动物饲料 抽样和分析方法 电感耦合等离子体质谱法测定动物饲料中碘》(BS EN 17050 - 2017)采用 1 mL 25% 四甲基氢氧化铵(TMAH)溶液提取饲料样品中的碘,《食品安全国家标准 食品中碘的测定》(GB/T 5009.267 - 2020)采用 5 mL 5% 四甲基氢氧化铵(TMAH)溶液提取食品样品中的碘。邱秀玉等<sup>[1]</sup>采用 10% 四甲基氢氧化铵(TMAH)溶液提取饲料样品中的碘,加标回收率为 91.2%~104%。由于饲料中的碘大部分主要来自饲料添加剂碘化钾、碘酸钾和碘酸钙,少量来自海产品等饲料原料中的碘,且配合饲料、浓缩饲料、精料补充料和添加剂预混合饲料基质非常复杂,为保证饲料中的碘提取完全,试验选择 10% 四甲基氢氧化铵溶液为提取溶液,对提取溶液使用量、提取时间进行考察。

### 2.3.1.1 提取溶液使用量选择

#### (1) 试样溶液制备

以进口鱼粉、中猪配合饲料、育肥猪浓缩饲料、微量元素预混合饲料和紫菜标准物质（GBW10023，GSB-14 紫菜）为试验样品，称取 0.5 g 试样（微量元素预混合饲料 0.2 g）于 50 mL 比色管中，加入 4.0 mL 水，润湿试样，分别加 0 mL、1.0 mL、1.5 mL、2.0 mL、2.5 mL、3.0 mL、4.0 mL 10% 四甲基氢氧化铵提取溶液，超声 0.5 h，加塞，置于 90 °C 烘箱中提取 3 h，取出冷却，用 0.25% 四甲基氢氧化铵稀释溶液定容至 50 mL，摇匀，全部转移至 50 mL 离心管中，10 000 r/min 离心 20 min，取上清液，过 0.45 μm 滤膜，滤液为试样溶液，24 h 内上机测试。同时做空白试验。

#### (2) 仪器参考条件

按照 ICP-MS 厂家提供的参考条件进行优化，得到 ICP-MS 分析仪器参考条件。

射频功率：1550 W；

等离子气流速：15 L/min；

载气流速：0.80 L/min~0.90 L/min；

辅助气流速：0.30 L/min~0.40 L/min；

分析时泵速：0.10 r/s；

采样深度：8 mm~10 mm；

He 气流速：4 mL/min-5 mL/min；

碘元素分析质量数： $^{127}\text{I}$ ；

内标同位素： $^{125}\text{Te}$ 、 $^{130}\text{Te}$ 。

每测一个样品，进样系统冲洗时间大于 60 s。

% TMAH 溶液清洗进样系统 1 h-2 h，直至 127I 的信号稳定。

### (3) 测定

将仪器调节至最佳工作状态，依次将碘标准系列工作溶液、试剂空白溶液和试样溶液注入 ICP-MS 中，测定碘元素和内标元素的信号响应值，以碘元素的质量浓度为横坐标，碘元素与内标元素响应值之比为纵坐标，绘制标准曲线。标准曲线相关系数  $r \geq 0.999$ 。根据标准曲线得到试样溶液中碘元素的质量浓度。当试样溶液的响应值超出曲线线性范围时，可用 0.25% TMAH 溶液适度稀释后测定，确保试样测试溶液的响应值在标准曲线线性范围之内。结果见表 4。结果表明，10%四甲基氢氧化铵提取溶液使用量越多，碘提取越充分，当提取溶液加入量为 2.0 mL~3.0 mL 时，紫菜标准物质的实测值在参考值（79 mg/kg $\pm$ 8 mg/kg）范围，加到 4.0 mL 结果稍偏高；当提取溶液加入量为 3.0 mL~4.0 mL 时进口鱼粉、中猪配合饲料、育肥猪浓缩饲料、微量元素预混合饲料样品中碘的测定结果接近。因此，综合考虑测定结果准确可靠性、试剂成本，为保证饲料中的碘提取充分，最终选择加入 3.0 mL 10%四甲基氢氧化铵提取溶液。

表4 不同提取溶液使用量试验结果

样品名称	测定结果 (mg/kg)								参考值 (mg/kg)
	0 mL	1.0 mL	1.5 mL	2.0 mL	2.5 mL	3.0 mL	4.0 mL	6.0 mL	
进口鱼粉	2.8	3.2	3.5	3.4	4.1	4.2	4.0	3.8	—
中猪配合饲料	1.0	0.9	2.2	2.1	2.5	2.6	2.5	2.3	—
育肥猪浓缩饲料	3.9	3.4	4.2	4.3	4.5	5.4	5.3	5.0	—
微量元素预混合饲料 I	6.2	45.2	46.0	45.0	51.1	64.2	63.2	62.4	—
微量元素预混合饲料 II	121.3	253.7	300.6	564.5	712.1	872.5	794.5	754.9	—
紫菜 (GBW10023, GSB-14紫菜)	18.9	38.0	55.7	73.4	77.2	86.3	86.8	84.1	79 $\pm$ 8

### 2.3.1.2 提取时间选择

以进口鱼粉、中猪配合饲料、育肥猪浓缩饲料、微量元素预混合饲料和紫菜标准物质（GBW10023，GSB-14 紫菜）为试验样品，称取 0.5 g 试样（添加剂预混合饲料 0.2 g）于 50 mL 比色管中，加入 4.0 mL 水，润湿试样，加入 3.0 mL 10% 四甲基氢氧化铵提取溶液，超声 0.5 h，加塞，置于 90 °C 烘箱中，分别提取 1 h、2 h、3 h、4 h、5 h、6 h，其余试验步骤保持一致，测定结果见表 5。结果表明，提取时间为 3 h~6 h，紫菜标准物质的实测值均在参考值（79 mg/kg±8 mg/kg）范围内；进口鱼粉、中猪配合饲料、育肥猪浓缩饲料、微量元素预混合饲料样品中碘提取时间为 5 h~6 h 时，碘的测定结果接近，综合考虑测定结果准确可靠性、时间成本，为保证饲料中的碘提取充分，最终选择提取时间为 5 h。

表5 不同提取时间试验结果

样品名称	测定结果 (mg/kg)						参考值 (mg/kg)
	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h	
进口鱼粉	2.5	3.4	3.8	4.7	4.3	4.6	—
猪配合饲料	1.1	1.3	1.8	2.0	2.8	2.6	—
猪浓缩饲料	3.6	3.6	4.6	5.2	5.1	5.2	—
微量元素预混合饲料	44.3	52.8	51.9	55.0	69.7	64.3	—
紫菜	60.8	63.7	78.5	86.2	81.9	83.7	79±8

### 2.3.1.2 TMAH 提取法对于天然碘测定结果的影响

饲料中的碘主要是添加碘化钾、碘酸钾和碘酸钙，也有少量的碘来源于海产品如海藻中天然存在的碘，为了证实在本标准试验条件下，TMAH 提取法是否能提取完全饲料原料中天然存在的碘，试验选择紫菜标准物质（GBW10023，GSB-14 紫菜）为试验样品，按照上述方法和条件，开展 5

平行试验，测定结果见表 6。结果表明，6 平行试验碘的测定结果均在参考值范围内，按照上述确定的 TMAH 提取法，可准确测定饲料原料中天然存在的碘。

表 6 TMAH 提取法对紫菜中天然存在的碘测定结果的影响

编号	称样量 (g)	结果 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)	RSD (%)	参考值 (mg/kg)
1	0.5032	83.1	82.6	2.70	79±8
2	0.5019	85.1			
3	0.5005	85.8			
4	0.5023	82.5			
5	0.5014	80.0			
6	0.5010	79.0			

### 2.3.2 样品粉碎粒度考察

为了考察样品粉碎粒度对碘测定结果的影响，试验选用虾配合饲料、蛋鸡浓缩料、牛精料补充料和水产复合预混合饲料样品，按照上述方法测定 4 种类型样品中碘的含量，测定结果见表 7。结果表明，样品粉碎全部通过 0.425 mm 和样品粉碎全部通过 0.25 mm 的测定结果基本一致，但由于称样量为 0.2 g~0.5 g，为了保证样品的均匀性、检测结果的准确可靠，最终确定样品细度为粉碎全部通过 0.25 mm，与 BS EN 17050 - 2017 规定的样品粒度低于 0.3 mm 一致。

表 7 不同样品粉碎粒度对测定结果的影响

样品类型	含量 (mg/kg)		RSD%
	0.425 mm	0.25 mm	
虾配合饲料	3.02±0.16	3.10±0.22	3.5
蛋鸡浓缩饲料	1.32±0.16	1.41±0.03	8.0
牛精料补充料	2.66±0.14	2.44±0.25	7.8
水产复合预混合饲料	2.33±0.07	2.20±0.12	9.4

### 2.3.3 线性范围考察

分别吸取适量体积 10 mg/L 碘标准工作溶液，用 0.25%TMAH 水溶液配制成碘浓度分别为 0 μg/L、5.00 μg/L、10.00 μg/L、20.00 μg/L、50.00 μg/L、100.00 μg/L。将仪器调节至最佳工作状态，将碘标准系列工作溶液注入 ICP-MS 中，测定碘元素和内标元素的信号响应值，以碘元素的质量浓度为横坐标，碘元素与内标元素响应值之比为纵坐标，绘制标准曲线。结果见表 8、图 2。

表 8 电感耦合等离子体质谱法标准曲线浓度范围及响应值

碘浓度 (ng/mL)	0	5.0	10.0	20.0	50.0	100.0
CPS	3890.73	13197.24	20743.88	38494.55	92903.36	178043.20

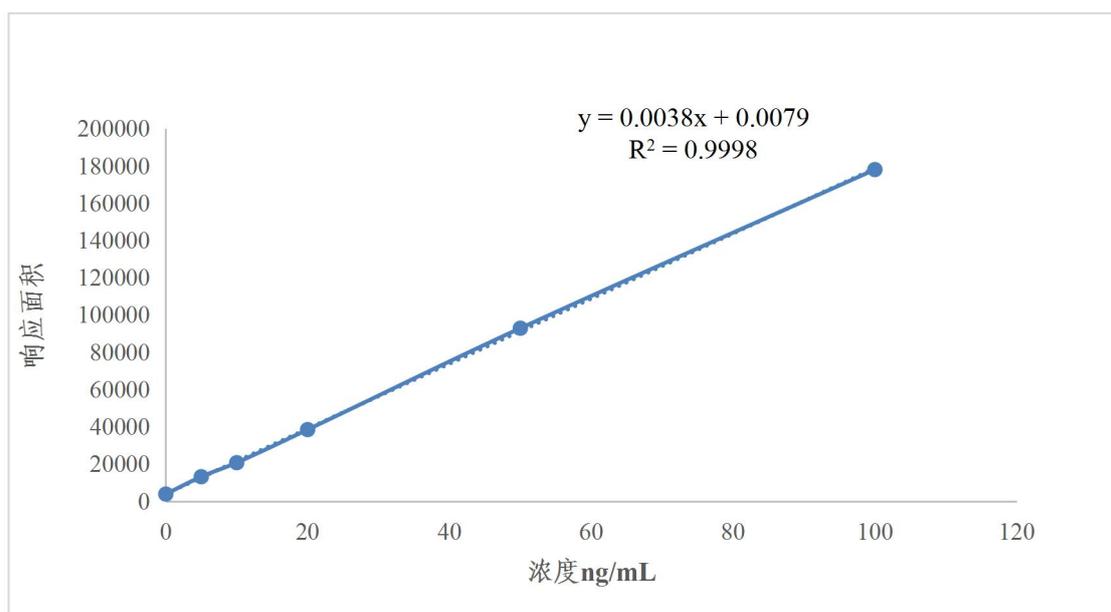
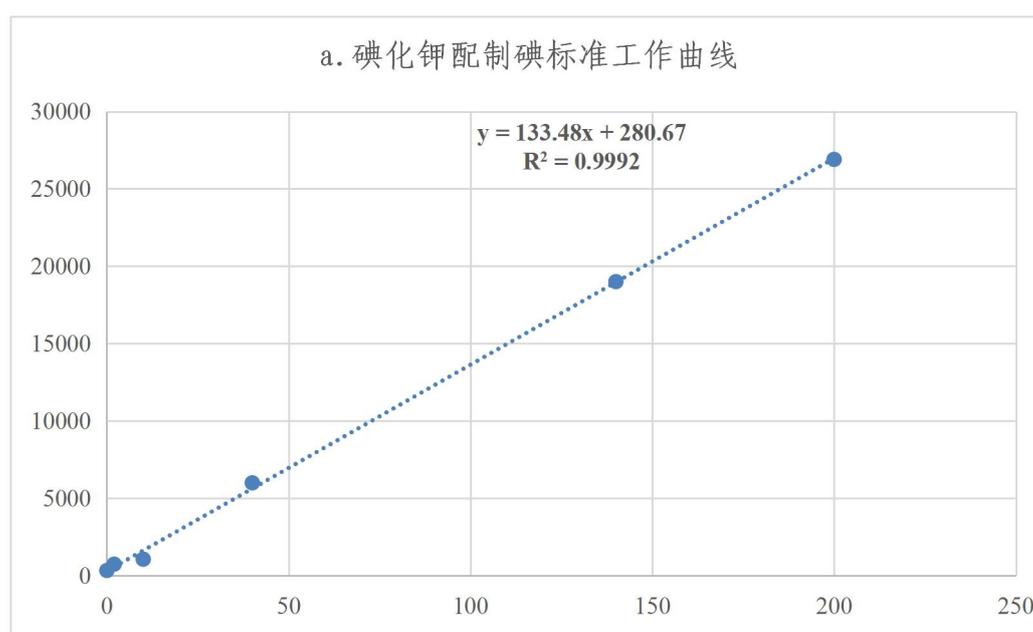


图 2 碘 ICP-MS 法标准工作曲线

中华人民共和国农业部公告第 2045 号《饲料添加剂品种目录》规定碘化钾、碘酸钾、碘酸钙作为矿物元素饲料添加剂，那么碘化钾、碘酸钾、碘酸钙这三种物质对于 ICP-MS 法是否会因为化合物价态不同，会影响碘

的响应值，进而导致碘的检测结果出现差异。电感耦合等离子体质谱法工作原理是根据被测元素通过一定形式进入高频等离子体中，在高温下电离成离子，产生的离子经过离子光学透镜聚焦后进入四极杆质谱分析器按照荷质比分离，既可以按照荷质比进行半定量分析，也可以按照特定荷质比的离子数目进行定量分析。从原理和仪器参考条件看，测定的是分析质量数  $^{127}\text{I}$  的碘元素荷质比，测定碘元素和内标元素的信号响应值，内标法定量，测定的化合物不论是碘化钾、或碘酸钾、或碘酸钙，应该不会因化合物价态问题，导致碘的测定结果出现差异。

为了得到证实，试验选择碘化钾、碘酸钾，按照碘标准系列工作溶液配制要求，配制碘标准系列工作溶液，而碘酸钙微溶于水，不适用于配制标准曲线，按照上述仪器参考条件完成碘标准系列标准工作溶液 ICP-MS 分析，绘制碘标准工作曲线，结果见图 3。结果表明，对比碘化钾和碘酸钾配制的碘标准工作曲线可知，只要碘的浓度相同，碘的价态不影响碘的 ICP-MS 工作曲线，不会对碘的测定结果造成差异。



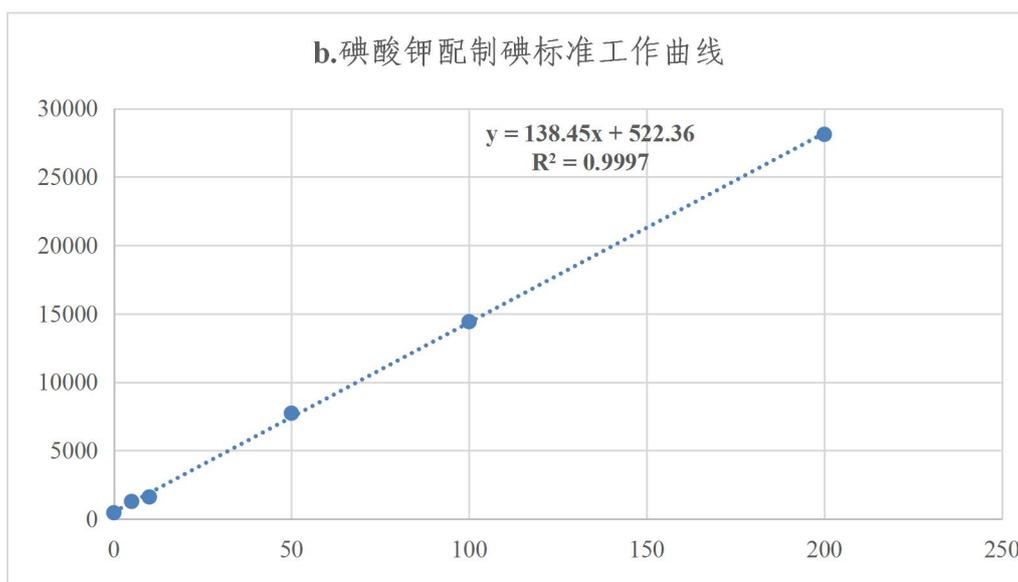


图 3 碘化钾和碘酸钾配制碘标准工作曲线

### 2.3.3 方法检出限和定量限

按照上述确定的方法和条件，配制碘标准系列工作溶液，在仪器处于最佳状态下上机测定，将碘标准系列工作溶液注入 ICP-MS 中，测定碘元素和内标元素的信号响应值，以碘元素的质量浓度为横坐标，碘元素与内标元素响应值之比为纵坐标，绘制标准曲线。连续测量空白溶液 11 次，结果见表 9。用空白测量结果标准偏差  $s$  的 3 倍除以标准曲线斜率  $b$ ，得到最小检出浓度。

表 9 电感耦合等离子体质谱法最小检出浓度

碘标准 工作曲线	浓度 (ng/mL)	0	5.0	10.0	20.0	50.0	100.0				
	强度 (cps)	3890.73	13197.24	20743.88	38494.55	92903.36	178043.20				
	回归方程	y=0.0038x + 0.0079									
	相关系数(r)	r=0.9998									
空白平 行测定	0.29	0.292	0.291	0.291	0.291	0.291	0.290	0.291	0.29	0.291	0.291
	0	s=0.000603									
	3s=0.001809										
最小检出浓度 (mg/kg)	0.047										

通过不同类型样品进行测定情况，并结合称样量、定容体积以及不同饲料基质的适用性，对方法的定量限进行考察，确定碘的检出限为 0.05 mg/kg，定量限为 0.10 mg/kg。

### 2.3.4 回收率和精密度试验

表 10 鸡配合饲料方法回收率和精密度试验结果

添加浓度 (mg/kg)	测定 批次	回收率 (%)					平均回 收率 (%)	批内 RSD (%)	平均回 收率 (%)	批间 RSD (%)
		1	2	3	4	5				
0.10	I	68.4	74.7	65.7	76.5	64.8	70.0	7.57	71.1	3.49
	II	78.5	65.8	66.6	56.8	79.0	69.3	13.6		
	III	60.5	73.1	65.8	82.0	88.0	73.9	12.0		
1.00	I	102.8	112.9	112.5	109.3	103.8	108.3	4.39	107.2	1.32
	II	110.3	117.2	103	92.7	104.7	105.6	8.61		
	III	116.7	108.4	105	110.5	98.0	107.7	6.41		
5.00	I	83.9	89.2	94.9	83.8	89.5	88.3	5.24	88.2	3.18
	II	101.3	85.6	84.1	87.3	96.0	90.9	8.19		
	III	86.4	89.3	83.4	82.8	84.5	85.3	3.09		
10.00	I	108.8	90.4	96.4	94.4	72.0	92.4	14.4	89.5	4.31
	II	84.7	79.5	86.6	91.3	83.3	85.1	5.10		
	III	95.7	95.8	97.2	74.5	91.3	90.9	10.4		
20.00	I	91.5	80.4	88.2	78.3	80.5	83.8	6.84	84.8	1.18
	II	86.5	77.3	84.3	98.9	76.6	84.7	10.6		
	III	82.9	78.6	94.0	86.9	86.5	85.8	6.63		

表 11 猪浓缩饲料方法回收率和精密度试验结果

添加浓度 (mg/kg)	测定 批次	回收率 (%)					平均回 收率 (%)	批内 RSD (%)	平均回 收率 (%)	批间 RSD (%)
		1	2	3	4	5				
0.10	I	62.8	72.9	72.5	69.3	63.8	68.3	6.96	67.2	2.11
	II	70.3	77.2	63.0	52.7	64.7	65.6	13.9		
	III	76.7	68.4	65.0	70.5	58.0	67.7	10.2		
1.00	I	121.8	129.5	114.8	110.0	110.1	117.2	7.14	112.2	3.89
	II	108.4	114.7	105.7	116.5	104.8	110.0	4.82		
	III	118.5	105.8	106.6	96.8	119.0	109.3	8.61		
5.00	I	101.6	91.2	82.8	83.3	98.4	91.5	9.35	90.0	1.48
	II	89.4	98.7	76.8	87.2	93.4	89.1	9.15		
	III	89.4	94.1	76.8	101.0	85.3	89.3	10.2		
10.00	I	94.5	92.3	90.7	82.8	93.8	90.8	5.19	87.2	3.74
	II	81.8	79.4	91.3	87.5	82.3	84.4	5.72		
	III	93.6	78.5	91.5	87.8	81.0	86.5	7.56		
20.00	I	80.8	89.7	93.8	86.0	79.5	86.0	6.98	85.9	0.27
	II	82.4	91.6	79.7	92.4	81.9	85.6	6.94		
	III	92.2	88.2	78.8	90.6	80.1	86.0	7.15		

表 12 肉牛精料补充料方法回收率和精密度试验结果

添加浓度 (mg/kg)	测定 批次	回收率 (%)					平均回 收率 (%)	批内 RSD (%)	平均回 收率 (%)	批间 RSD (%)
		1	2	3	4	5				
0.10	I	68.6	74.6	67.7	64.8	64.8	68.1	5.89	63.5	6.40
	II	64.0	60.6	58.2	56.8	62.2	60.4	4.83		
	III	58.3	62.8	63.7	60.2	65.2	62.0	4.46		
1.00	I	111.3	106.4	113.6	106	109.6	109.4	2.96	104.2	4.89
	II	107.9	101.3	104.6	100.8	105.6	104.0	2.87		
	III	100.4	104.4	95.2	96.3	99.7	99.2	3.67		
5.00	I	88.4	94.7	85.7	96.5	84.8	90.0	5.89	91.1	2.48
	II	98.5	85.8	86.6	76.8	99.0	89.3	10.5		
	III	80.5	93.1	85.8	102.0	108.0	93.9	12.0		
10.00	I	82.8	92.9	92.5	89.3	83.8	88.3	5.38	87.2	1.63
	II	90.3	97.2	83.0	72.7	84.7	85.6	10.6		
	III	96.7	88.4	85.0	90.5	78.0	87.7	7.87		
20.00	I	101.8	109.5	94.8	90.0	90.1	97.2	8.61	92.2	4.74
	II	88.4	94.7	85.7	96.5	84.8	90.0	5.89		
	III	98.5	85.8	86.6	76.8	99.0	89.3	10.5		

表 13 虾配合饲料方法回收率和精密度试验结果

添加浓度 (mg/kg)	测定 批次	回收率 (%)					平均回 收率 (%)	批内 RSD (%)	平均回 收率 (%)	批间 RSD (%)
		1	2	3	4	5				
5.00	I	87.7	78.1	80.5	82.7	84.2	82.6	4.41	82.2	0.44
	II	90.7	75.9	81.7	82.3	78.7	81.9	6.80		
	III	84.5	82.8	79.7	81.7	82.0	82.1	2.12		
10.00	I	96.9	101.4	89.9	86.8	91.2	93.2	6.27	91.1	2.11
	II	80.5	89.9	91.3	89.9	100.8	90.5	7.96		
	III	80.8	90.2	94.1	89.9	92.3	89.5	5.74		
20.00	I	84.2	85.5	86.2	87.1	89.9	86.6	2.47	90.0	3.31
	II	90.7	90.7	93.0	94.8	90.7	92.0	2.03		
	III	85.2	90.7	95.8	95.7	90.0	91.5	4.85		

表 14 进口鱼粉方法回收率和精密度试验结果

添加浓度 (mg/kg)	测定 批次	回收率 (%)					平均回 收率 (%)	批内 RSD (%)	平均回 收率 (%)	批间 RSD (%)
		1	2	3	4	5				
0.10	I	65.4	71.4	64.5	61.6	61.6	64.9	6.18	60.3	6.74
	II	60.8	57.4	55.0	53.6	59.0	57.2	5.11		
	III	55.1	59.6	60.5	57.0	62.0	58.8	4.71		
1.00	I	108.1	103.2	110.4	102.8	106.4	106.2	3.05	101.0	5.05
	II	104.7	98.1	101.4	97.6	102.4	100.8	2.96		
	III	97.2	101.2	92	93.1	96.5	96.0	3.80		
5.00	I	86.2	80.7	83.1	85.3	86.8	84.5	2.97	84.6	0.14
	II	93.3	78.5	84.3	84.9	81.4	84.5	6.57		
	III	87.1	85.4	82.3	84.3	84.6	84.7	2.06		
10.00	I	98.2	102.7	91.2	88.1	92.5	94.5	6.19	92.4	2.07
	II	81.8	91.2	92.6	91.2	102.2	91.8	7.88		
	III	82.2	91.5	95.4	91.2	93.6	90.8	5.60		
20.00	I	84.9	86.1	86.8	87.8	90.6	87.2	2.47	90.7	3.33
	II	91.4	91.4	93.7	95.5	91.3	92.7	2.03		
	III	85.9	91.3	96.4	96.3	90.7	92.1	4.77		

添加浓度 (mg/kg)	测定 批次	回收率 (%)					平均回 收率 (%)	批内 RSD (%)	平均回 收率 (%)	批间 RSD (%)
		1	2	3	4	5				
5.00	I	93.6	99.6	92.7	89.8	89.8	93.1	4.31	88.5	4.59
	II	89.0	85.6	83.2	81.8	87.2	85.4	3.42		
	III	83.3	87.8	88.7	85.2	90.2	87.0	3.18		
10.00	I	101.3	96.4	103.6	96.0	99.6	99.4	3.25	97.2	2.17
	II	100.9	94.3	97.6	93.8	98.6	97.0	3.08		
	III	96.4	100.4	91.2	92.3	95.7	95.2	3.83		
20.00	I	101.2	102.4	91.3	96.3	100.9	98.4	4.68	94.6	6.80
	II	104.4	81.4	101.4	107.7	96.4	98.3	10.5		
	III	87.2	86.4	89.5	83.1	89.7	87.2	3.09		

表 15 微量元素预混合饲料方法回收率和精密度试验结果

表 16 紫菜方法回收率和精密度试验结果

添加浓度 (mg/kg)	测定 批次	回收率 (%)					平均回 收率 (%)	批内 RSD (%)	平均回 收率 (%)	批间 RSD (%)
		1	2	3	4	5				
5.00	I	90.4	96.4	89.5	86.6	86.6	89.9	4.47	85.3	4.77
	II	85.8	82.4	80.0	78.6	84.0	82.2	3.55		
	III	80.1	84.6	85.5	82.0	87.0	83.8	3.30		
10.00	I	98.1	93.2	100.4	92.8	96.4	96.2	3.36	94.0	2.24
	II	97.7	91.1	94.4	90.6	95.4	93.8	3.18		
	III	93.2	97.2	88.0	89.1	92.5	92.0	3.96		
20.00	I	98.0	99.2	88.1	93.1	97.7	95.2	4.84	91.4	7.04
	II	101.2	78.2	98.2	104.5	93.2	95.1	10.8		
	III	84.0	83.2	86.3	79.9	86.5	84.0	3.21		

## 2.4 硫氰酸铁-亚硝酸催化动力学法修订

### 2.4.1 标准溶液工作曲线的制备

影响碘标准工作曲线的因素主要为反应温度、反应时间、硫氰酸铁-亚硝酸催化动力学反应物（硫氰酸铁、亚硝酸）和催化剂（碘离子）浓度。为保障硫氰酸铁-亚硝酸催化动力学反应可控，标准曲线相关系数高，标准曲线稳定性好，需要从三方面进行严格控制：

(1) 催化反应温度：严格控制温度，如  $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；

(2) 催化反应时间：用秒表记时 20 min，催化反应结束后立即加入颜色固定剂，每个比色管中加入硫酸铁铵-硝酸溶液与加入颜色固定剂的时间间隔应严格控制一致；

(3) 反应物浓度：严格控制硫氰酸铁和亚硝酸盐的添加量，催化反应时溶液体积完全一致。为能保证催化反应时溶液体积完全一致，将催化反应容器由 GB/T 13882 - 2010 中 10 mL 容量瓶更改为 25 mL 比色管。

由于配合饲料、浓缩饲料、精料补充料、添加剂预混合饲料和饲料原料样品碘含量差别非常大，GB/T 13882 - 2010 标准曲线浓度范围在 0  $\mu\text{g}$ ~1.2  $\mu\text{g}$  之间，范围较小，在实际操作中经常会发生试样的吸光度值在标准曲线范围以外。

直接提高标准系列最高浓度会导致最高浓度标准溶液完全褪色，标准曲线拟合线性极差；缩短反应时间能保证浓度最高标准溶液不完全褪色，但会导致低标准浓度溶液的吸光值相较零点变化过小，不利于低含量样品测量，降低反应物或硝酸浓度也同样导致低标准浓度溶液的吸光值相较零点变化过小，不利于低含量样品测量。为此，应适当优化催化反应温度、碘标准工作溶液制备，提高方法的稳定性和可靠性。

#### 2.4.1.1 催化反应温度的选择和优化

温度是影响硫氰酸铁-亚硝酸催化动力学反应最重要的因素之一，试验选择 30  $^{\circ}\text{C}$ 、25  $^{\circ}\text{C}$ 、20  $^{\circ}\text{C}$ ，考察碘标准工作曲线，结果见表 17。结果表明，催化温度为 25  $^{\circ}\text{C}$  时碘标准工作曲线的相关系数为 0.9943，线性相关最好，且当催化温度为 20  $^{\circ}\text{C}$ ，斜率下降，最低检出限升高，不能满足日常的检测低浓度样品需求，因此，试验选择催化温度为 25  $^{\circ}\text{C}$ 。

表 17 不同催化温度浓度碘标准工作曲线

催化反应温度	质量 (μg)	0	0.4	0.6	1.2	1.8
30 °C	吸光度	0.666	0.570	0.326	0.045	0.026
	标准曲线公式	$y = -0.3910x + 0.6394$				
	相关系数	$r=0.9427$				
25 °C	质量 (μg)	0	0.4	0.6	1.2	1.8
	吸光度	0.641	0.585	0.495	0.362	0.183
	标准曲线公式	$y = -0.2590x + 0.6604$				
	相关系数	$r=0.9943$				
20 °C	质量 (μg)	0	0.4	0.6	1.2	1.8
	吸光度	0.659	0.622	0.516	0.441	0.282
	标准曲线公式	$y = -0.2104x + 0.6723$				
	相关系数	$r=0.9845$				

#### 2.4.1.2 碘标准工作溶液的制备

农业部公告第 2045 号《饲料添加剂品种目录》规定碘化钾、碘酸钾、碘酸钙作为矿物元素饲料添加剂，目前饲料行业使用最多的是碘酸钙。碘酸根与碘离子在硫氰酸铁-亚硝酸催化动力学法的反应体系中因反应位垒不同，势必导致其本身的化学势能不同，催化动力有所差异，进而导致碘的检测结果出现差异。由于碘酸钙微溶于水，不适宜配制标准溶液制作该方法标准的标准曲线，因此，选取碘酸钾和碘化钾基准试剂配制碘标准系列溶液，制作标准工作曲线做对比，结果见表 18。结果表明，碘酸根离子较碘离子催化能力弱，可能是因为，在酸性溶液中，碘酸根离子要先转化为碘离子才能起到较好的催化作用，这个转化过程可能导致催化动能不同，产生较大的测量误差，因此，硫氰酸铁-亚硝酸催化动力学法碘标准储备溶液还是用碘化钾基准试剂配制，与 GB/T 13882—2010 一致。

表 18 不同浓度碘化钾、碘酸钾系列标准工作曲线

碘浓度 ( $\mu\text{g/mL}$ )	碘酸钾吸光度值			碘化钾吸光度值		
	0.000	0.659	0.654	0.641	0.666	0.651
0.008	0.575	0.580	0.581	0.601	0.610	0.585
0.024	0.529	0.532	0.543	0.501	0.511	0.495
0.048	0.412	0.410	0.416	0.390	0.380	0.362
0.072	0.268	0.269	0.256	0.215	0.222	0.203
工作曲线	$y = -5.1036x + 0.6437$	$y = -5.0958x + 0.6439$	$y = -5.1337x + 0.6435$	$y = -6.0182x + 0.6576$	$y = -5.9311x + 0.6551$	$y = -5.9713x + 0.6387$
$R^2$	0.9858	0.9900	0.9824	0.9935	0.9988	0.9986

考虑到目前我国饲料行业添加的碘有三种形态，但作为检测人员，不一定知晓饲料产品中添加的是碘化钾、碘酸钾、碘酸钙中的某一种或某几种，因此，为了保证最后催化反应后比色测定的是碘离子，本次修订考虑所有饲料原料和饲料产品试样统一采用  $580\text{ }^\circ\text{C}\pm 20\text{ }^\circ\text{C}$  干灰化法处理，但必须考虑碘离子灰化过程中是否会有损失。因此，参考 GB 5009.267-2020 《食品安全国家标准 食品中碘的测定》第三法，考察碘离子在灰化过程的损失。

**碘标准工作溶液 ( $1\ \mu\text{g/mL}$ ) 配制方法:** 准确移取碘标准中间溶液  $1\ \text{mL}$  (含碘为  $100\ \mu\text{g}$ ) 于镍坩埚中，加入碳酸钾溶液  $1\ \text{mL}$ 、硫酸锌溶液  $1\ \text{mL}$ ，摇晃至均匀。将坩埚置于  $103\text{ }^\circ\text{C}\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$  烘箱中烘干，待完全干燥后，加盖放入高温炉中，升温到  $580\text{ }^\circ\text{C}\pm 20\text{ }^\circ\text{C}$ ，保持  $3\ \text{h}$  后，取出坩埚，冷却，加少量水移至电炉上加热至微沸，将此溶液过滤转入  $100\ \text{mL}$  棕色容量瓶中，用水定容至刻度，摇匀。临用现配。

准确移取碘标准工作溶液 (4.2.10)  $0.00\ \text{mL}$ 、 $0.20\ \text{mL}$ 、 $0.40\ \text{mL}$ 、 $0.60\ \text{mL}$ 、 $0.80\ \text{mL}$ 、 $1.20\ \text{mL}$ 、 $1.80\ \text{mL}$  于  $25\ \text{mL}$  比色管中，加蒸馏水至  $10\ \text{mL}$ ，准确加入硫氰酸钾-亚硝酸钠溶液  $1.2\ \text{mL}$ ，摇匀，置于  $25\text{ }^\circ\text{C}\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$  水浴平衡  $5\ \text{min}$ ，在每个比色管中准确加入硫酸铁铵-硝酸溶液  $2.4\ \text{mL}$ ，取出，涡

旋混合 10 s，再放入 25 °C ±1 °C 水浴中，用秒表计时，反应 20 min 后依次取出，然后分别准确加入颜色固定剂 1.0 mL（每个比色管中加入硫酸铁铵-硝酸溶液与加入颜色固定剂的时间间隔应严格控制一致），用蒸馏水定容，混匀，用 1 cm 比色皿，以蒸馏水为空白对照，在 460 nm 处测定吸光度，以碘的量（μg）为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制碘标准工作曲线。同时采用 GB/T 13882 - 2010 直接配制法与灰化处理后配制方法比较，结果见表 19。结果表明，580 °C ±20 °C 灰化 3 h，碘离子存在一定的损失。

表 19 直接配制法与灰化处理后配制碘标准工作曲线比较

配制方法	批次	质量 (μg)	0	0.2	0.4	0.6	1.2	1.8
KI (加碳酸钾、硫酸锌 580 °C 灰化 3h 后配制)	1	吸光度	0.576	0.557	0.511	0.477	0.361	0.221
		标准曲线公式	$y = -0.1996x + 0.5902$					
		相关系数	$r=0.9973$					
	2	质量 (μg)	0	0.2	0.4	0.6	1.2	1.8
		吸光度	0.578	0.552	0.516	0.487	0.359	0.223
		标准曲线公式	$y = -0.1997x + 0.5923$					
		相关系数	$r=0.9969$					
	3	质量 (μg)	0	0.2	0.4	0.6	1.2	1.8
		吸光度	0.562	0.549	0.521	0.485	0.355	0.229
		标准曲线公式	$y = -0.1927x + 0.5851$					
		相关系数	$r=0.9940$					
	KI (GB/T 13882 - 2010 直接配制)	1	质量 (μg)	0	0.2	0.4	0.6	1.2
吸光度			0.579	0.537	0.489	0.457	0.332	0.192
标准曲线公式			$y = -0.2126x + 0.5798$					
相关系数			$r=0.9993$					
2		质量 (μg)	0	0.2	0.4	0.6	1.2	1.8
		吸光度	0.580	0.522	0.496	0.452	0.326	0.203
		标准曲线公式	$y = -0.2064x + 0.5743$					
		相关系数	$r=0.9991$					
3		质量 (μg)	0	0.2	0.4	0.6	1.2	1.8
		吸光度	0.577	0.530	0.482	0.462	0.339	0.189
		标准曲线公式	$y = -0.2097x + 0.5766$					
		相关系数	$r=0.9972$					

为了进一步考察 580 °C±20 °C 灰化 3 h 对饲料中碘测定结果的影响，选择 1% 碘酸钙和添加剂预混合饲料试样，测定结果见表 20。结果表明，580 °C±20 °C 灰化 3 h，碘离子确实存在一定的损失，为了保证饲料中碘的测定结果准确、可信，最终确定：**1 μg/mL 碘标准工作溶液 580 °C±20 °C 灰化 3 h 后再配制。**

表 20 直接配制法与灰化处理后配制碘标准工作曲线对饲料中碘测定结果的影响

试样	标准曲线	测定结果 (mg/kg)					平均值 (mg/kg)	回收率 (%)
1%碘酸钙	KI (GB/T 13882 - 2010 直接配制)	7982	7652	8159	8231	7862	7977.2	79.8
	KI (加碳酸钾、硫酸锌 580 °C 灰化 3h 后配制)	8996	10232	9531	9222	9165	9429.2	94.3
添加剂预混合饲料 (800 mg/kg)	KI (GB/T 13882 - 2010 直接配制)	675.6	713.4	657.2	639.9	669.1	671.04	83.9
	KI (加碳酸钾、硫酸锌 580 °C 灰化 3h 后配制)	759.9	788.8	768.4	803.2	772.6	778.58	97.3

#### 2.4.2 样品前处理方法选择和优化

由于硫氰酸铁-亚硝酸催化动力学法采用碘化钾配制标准溶液，测定碘离子的含量，但检测时饲料中添加碘的检测种类未可知。因此，为了保证最后测定的是碘离子，需要在样品前处理过程把碘酸钙、碘酸钾中的碘酸根全部转化为碘离子。碘酸钙、碘酸钾的熔点分别是 540°C、560 °C (分解) (《危险化学品安全技术全书》，周国泰主编，化学工业出版社，1997 年 7 月第一版，139~142)，因此，本次修订把试样干灰化温度由 GB/T 13882 - 2010 规定的 500 °C ± 20 °C 提升至 580 °C ± 20 °C，灰化时间由 1.5 h 延长至 3 h，保证试样中所有碘酸根离子全部转化为碘离子，确保检测结果的准确性。

另外，因为湿法消解无法把碘酸根转化为碘离子，本次标准修订删除湿法消解，仅保留干灰化法，样品干灰化前，通过加入碳酸钾溶液 1 mL、硫酸锌溶液 1 mL 固定碘，碘标准工作溶液也通过加入碳酸钾、硫酸锌 580 °C 灰化 3h 后配制，避免干灰化过程中碘的损失，进一步保证饲料中碘的测定结果准确、可靠。

选择饲料原料、配合饲料、浓缩饲料、精料补充料和碘酸钙样品，按照上述样品前处理步骤和测定方法完成加标回收试验，结果见表 21~表 24。

表 21 豆粕、菜粕和鱿鱼膏回收率试验结果

添加浓度 (mg/kg)	样品名称	回收率 (%)					平均回收率 (%)	RSD (%)
		1	2	3	4	5		
0.2	豆粕	85.1	79.8	65.1	112.2	75.2	83.5	21.2
	菜粕	72.3	76.9	110.2	86.1	93.1	87.7	17.0
	鱿鱼膏	73.1	76.2	99.6	72.4	113.3	86.9	21.6
0.5	豆粕	80.0	70.0	84.0	112.0	66.0	82.4	21.9
	菜粕	56.0	89.6	103.6	67.4	76.8	78.7	23.6
	鱿鱼膏	103.2	85.9	82.7	96.6	90.3	91.7	9.0
1.0	豆粕	106.0	77.0	93.0	90.0	84.0	90.0	12.0
	菜粕	78.2	94.2	121.2	75.2	64.2	86.6	25.5
	鱿鱼膏	92.3	84.4	106.7	85.9	89.9	91.8	9.7

表 22 鱼粉和饲料产品回收率试验结果

添加浓度 (mg/kg)	样品名称	回收率 (%)					平均回收率 (%)	RSD (%)
		1	2	3	4	5		
5	鱼粉	106.4	72.4	78.4	96.4	84.4	87.6	15.7
	虾膏	92.6	109.2	85.6	93.2	85.4	93.2	10.4
	鸡配合饲料	79.6	71.4	99.0	89.0	86.6	85.1	12.2
	水产配合饲料	81.4	90.0	86.6	89.0	78.0	85.0	6.0
	乳猪浓缩料	90	95.4	64	84	101.8	87.0	16.6
	牛精料补充料	84.4	92.4	90.4	96.4	78.4	88.4	8.0
10	鱼粉	89.2	113.2	86.2	69.2	96.2	90.8	17.6
	虾膏	88.3	92.9	100.6	87.2	99.1	93.6	6.5
	鸡配合饲料	90.5	101.5	93.5	94.5	83.7	92.7	7.0

添加浓度 (mg/kg)	样品名称	回收率 (%)					平均回收率 (%)	RSD (%)
		1	2	3	4	5		
	水产配合饲料	88.8	94.8	103.8	85.8	90.4	92.7	7.5
	乳猪浓缩料	93.1	81.1	86.1	98.1	101.1	91.9	9.0
	牛精料补充料	95.2	88.2	110.2	88.2	97.2	95.8	9.4

表 23 鱼用微量元素预混合饲料回收率试验结果

添加浓度 (mg/kg)	样品名称	回收率 (%)					平均回收率 (%)	RSD (%)
		1	2	3	4	5		
500	鱼用微量元素 预混合饲料	84.6	105.8	78.4	86.6	79.2	86.9	12.8
1000	鱼用微量元素 预混合饲料	86.6	93.1	82.0	90.5	89.8	88.4	4.8

表 24 1%碘酸钙回收率试验结果

添加浓度 (mg/kg)	样品名称	回收率 (%)					平均回收率 (%)	RSD (%)
		1	2	3	4	5		
2500	1%碘酸钙	87.1	78.8	110.6	85.8	87.4	89.9	13.4
5000	1%碘酸钙	107.9	90.7	89.4	93.9	93.7	95.1	7.8

结果表明，采用修订后的干灰化法完成试样前处理，饲料原料、配合饲料、浓缩饲料、精料补充料和碘酸钙样品的加标回收率在 78.7%~95.8% 之间，相对标准偏差在 4.8%~25.5% 之间。

通过上述试验，最终确定样品前处理步骤：

平行做两份试验。称取试样 0.5 g ~ 2 g，精确至 0.000 1 g，置于镍坩埚中，加入碳酸钾溶液 1 mL、硫酸锌溶液 1 mL，用小玻璃棒将试样搅成糊状（务必使试样充分湿润，如湿润不充分，可滴加少量水），玻璃棒上残留物用蒸馏水洗入坩埚。将坩埚置于 103 °C±2 °C 烘箱中烘干，再在电炉上慢慢炭化，完全炭化后，加盖放入马弗炉中，升温到 580 °C±20 °C，灰化 3 h，取出坩埚，冷却，加少量水，将灼烧残渣研碎，移至电炉上加热至微沸，用中速定量滤纸过滤，多次用热水洗涤滤渣，将滤液收集到 100 mL 容量瓶中，冷却后用水定容至刻度，混匀，为试样溶液，待测。

### 2.4.3 检出限、定量限和重复性试验

通过不同类型样品进行测定，结合称样质量、试样溶液总体积、测定时移取试样溶液的体积，并考虑不同饲料基质的适用性，最终确定：在称取试样质量为 2.00 g，试样溶液定容到 25 mL 时，碘的检出限为 0.10 mg/kg、定量限为 0.20 mg/kg。

表 25 硫氰酸铁-亚硝酸催化动力学法检出限和定量限

项目	吸光度 (ABS)										
	空白平行测定	0.651	0.649	0.649	0.648	0.652	0.653	0.652	0.652	0.648	0.645
s=0.00241											
3s=0.00722											
碘标准曲线	质量 (μg)	0	0.2	0.4	0.6	1.2	1.8				
	吸光度	0.651	0.607	0.545	0.509	0.372	0.232				
	曲线方程	$y = -0.2315x + 0.6480$									
	相关系数 (r)	r=0.9993						a= -0.2315	b=0.6480		
最小检测质量 (μg)	0.0311										
检出限和定量限	在称取试样质量为 2.00 g，试样溶液定容到 25 mL 时，碘的检出限为 0.10 mg/kg、定量限为 0.20 mg/kg										

表 26 硫氰酸铁-亚硝酸催化动力学法精密度试验结果

样品	含量 (mg/kg)					平均值 (mg/kg)	RSD(%)
	牛精料补充料	6.61	7.66	6.26	5.4		
豆粕	1.22	0.96	1.21	1.06	0.85	1.06	15.1
菜粕	0.262	0.451	0.29	0.325	0.413	0.348	23.2
鱼粉	9.56	13.2	11.1	8.29	9.23	10.3	18.7
鸡配合饲料	6.29	4.59	6.2	5.34	5.82	5.65	12.4
水产配合饲料	4.16	3.18	3.55	4.21	2.99	3.62	15.4
乳猪浓缩料	4.83	4.96	5.22	4.36	4.57	4.79	7.0
水产微量元素预混合饲料	1532	1399	1444	1469	1506	1470	3.5
禽用复合预混合饲料	52.9	58.6	53.4	59.6	48.1	54.5	8.6
1%碘酸钙	8996	10232	9531	9222	9165	9429	5.2

## 2.5 方法适用性考察

表 27 实际样品测定结果

序号	样品名称	测定结果 (mg/kg)		
		ICP-MS 法 (Agilent 7800)	ICP-MS 法 (PE 350X)	硫氰酸铁-亚硝酸 催化动力学法
1	进口鸡肉粉	3.49±0.07	3.30±0.36	2.55±0.14
2	国产鱼粉 1	4.96±0.19	5.80±0.17	4.67±0.18
3	进口鱼粉 1	4.30±0.68	4.45±0.16	3.82±0.35
4	进口鱼粉 2	3.13±0.25	3.94±0.76	2.95±0.25
5	蛋鸡配合饲料	2.81±0.50	2.57±0.06	2.60±0.16
6	肉鸭配合饲料	2.95±0.04	2.50±0.15	1.78±0.14
7	肉猪配合饲料	2.60±0.36	2.70±0.13	3.33±0.15
8	对虾配合饲料	3.02±0.15	3.59±0.18	3.07±0.12
9	淡水鱼配合饲料	2.05±0.31	2.14±0.09	/
10	蛋鸡浓缩饲料	7.81±0.01	7.28±0.36	6.62±0.24
11	仔猪浓缩饲料	3.74±0.14	3.86±0.03	3.53±0.09
12	肉牛精料补充料	2.66±0.14	3.30±0.35	/
13	母羊精料补充料	1.41±0.03	1.52±0.09	/
14	奶牛精料补充料	3.06±0.14	2.51±0.29	/
15	禽微量元素预混合饲料	1368±49	1308±80	/
16	猪微量元素预混合饲料	251±23	253±21	260±12
17	水产微量元素预混合饲料	80.2±4.0	74.5±5.6	79.6±4.11
18	水产复合预混料	1.94±0.55	2.23±0.27	/
19	猪用复合预混料	18.3±1.8	21.4±0.5	17.6±2.1

注：“/”代表“未检测”

## 2.6 修订前后技术内容的对比

本标准修订前后技术内容的对比详见表 28。

表 28 标准修订前后技术内容对比

No.	章条编号	修订前	修订后	主要技术差异
1	1	<p>本文件规定了饲料中碘的测定方法。</p> <p>本文件适用于单一饲料、配合饲料、精料补充料、浓缩饲料和添加剂预混合饲料</p> <p>本标准最低检出限为 0.1 mg/kg。</p>	<p>本文件描述了饲料中碘的硫氰酸铁-亚硝酸催化动力学和电感耦合等离子体质谱测定方法。</p> <p>本文件适用于配合饲料、浓缩饲料、精料补充料、添加剂预混合饲料和饲料原料中碘的测定。</p> <p>本文件本文件硫氰酸铁-亚硝酸催化动力学法检出限为 0.10 mg/kg、定量限为 0.20 mg/kg，电感耦合等离子体质谱法检出限为 0.05 mg/kg，定量限为 0.10 mg/kg。</p>	增加了电感耦合等离子体质谱法，增加了定量限
2	4.2.10	<p>碘标准工作溶液：1 μg/mL 吸取碘标准中间溶液 10 mL（含碘为 100 μg）移入 100 mL 棕色容量瓶中，稀释至刻度，备用。一周内有效。</p>	<p>碘标准工作溶液（1 μg/mL）：准确移取碘标准中间溶液 1 mL（含碘为 100 μg）于镍坩埚中，加入碳酸钾溶液（4.2.3）1 mL、硫酸锌溶液（4.2.5）1 mL，摇晃至均匀。将坩埚置于 103 °C±2 °C 烘箱中烘干，待完全干燥后，加盖放入高温炉中，升温到 580 °C±20 °C，保持 3 h 后，取出坩埚，冷却，加少量水移至电炉上加热至微沸，将此溶液过滤转入 100 mL 棕色容量瓶中，用水定容至刻度，摇匀。临用现配。</p>	碘标准工作溶液灰化后配制。
3	4.5.1	<p>7.1.1 干灰化法：称取试样 0.5~2 g（精确至 0.0001 g）置于镍坩埚中，加碳酸钾溶液 I（4.3.1）1 mL 和硫酸锌溶液（4.4）1 mL，用小玻璃棒将试样搅成糊状（务必使试样充分湿润，如液体不够，可加少量水），玻璃棒上残留物用蒸馏水洗入坩埚。将坩埚置于 95°C±5°C 烘箱中烘干，再在电炉上慢慢炭化，炭化充分完全后，加盖放入高温炉中，升温到 500°C±20°C，保持 1.5 h 后，取出坩埚，冷却，加少量水，将灼烧残渣研碎，移至电炉上加热至微沸，用中速定量滤纸过滤，多次用热水洗涤滤渣，将滤液和洗涤液收集到 50 mL 容量瓶中，冷却后用水定容至刻度，摇匀，为</p>	<p>平行做两份试验。称取试样 0.5 g~2 g，精确至 0.000 1 g，置于镍坩埚中，加入碳酸钾溶液（4.2.2）1 mL、硫酸锌溶液（4.2.3）1 mL，用小玻璃棒将试样搅成糊状（务必使试样充分湿润，如液体不够，可加少量水），玻璃棒上残留物用蒸馏水洗入坩埚。将坩埚置于 103 °C±2 °C 烘箱中烘干，再在电炉上慢慢炭化，完全炭化后，加盖放入高温炉中，升温到 580 °C±20 °C，灰化 3 h，取出坩埚，冷却，加少量水，将灼烧残渣研碎，移至电炉上加热至微沸，用中速定量滤纸过滤，多次用热水洗涤滤渣，将滤液收集到 100 mL 容量瓶中，冷却后用水定容至刻度，摇匀，为试样溶液，待测。</p>	仅保留干灰化法，580 °C±20 °C，灰化 3 h

No.	章条编号	修订前	修订后	主要技术差异
		<p>试样溶液，待测。</p> <p>7.1.2 湿法(用于添加剂预混合饲料):称取试样 0.1~0.5g(精确至 0.0001g)置于镍坩埚中，加硝酸溶液(4.2) 2 mL，反应完成后，加水少许，将此溶液过滤转入 100 mL 容量瓶中，用水定容至刻度，摇匀，为试样溶液，待测。</p>		
4	4.5.2.1	<p>碘标准工作曲线绘制:准确移取碘标准工作液(4.11) 0.00 mL, 0.50 mL, 1.00 mL, 2.00 mL, 4.00 mL, 6.00 mL 于 10 mL 容量瓶中，各加碳酸钾溶液 II(4.3.2) 0.8 mL，加硫氰酸钾-亚硝酸钠溶液(4.7) 0.5 mL，摇匀，然后在每只容量瓶中加入硫酸铁铵-硝酸溶液(4.6) 1.0 mL，用秒表计时，充分摇匀，放置于 30℃ 水浴中恒温 20 min 后依次取出，然后分别加入颜色固定剂(4.8) 0.5 mL(加入颜色固定剂的间隔时间与加入硫酸铁铵-硝酸溶液的间隔时间严格控制一致)，用蒸馏水定容并摇匀，用 1 cm 比色皿，在 460 nm 处，以蒸馏水为参比测定吸光度值，绘制碘含量与吸光度值的标准工作曲线。</p>	<p>碘标准工作曲线的绘制:准确移取碘标准工作溶液(4.2.10) 0.0 mL、0.20 mL、0.40 mL、0.60 mL、0.80 mL、1.20 mL、1.80 mL 于 25 mL 比色管中，加蒸馏水至 10 mL，准确加入硫氰酸钾-亚硝酸钠溶液(4.2.5)1.2 mL，摇匀，置于 25℃ ±1℃ 水浴平衡 5 min，在每个比色管中准确加入硫酸铁铵-硝酸溶液(4.2.6) 2.4 mL，取出，涡旋混合 10 s，再放入 25℃ ±1℃ 水浴中，用秒表计时，反应 20 min 后依次取出，然后分别准确加入颜色固定剂(4.2.7) 1.0 mL(每个比色管中加入硫酸铁铵-硝酸溶液与加入颜色固定剂的时间间隔应严格控制一致)，用蒸馏水定容，混匀，用 1 cm 比色皿，以蒸馏水为空白对照，在 460 nm 处测定吸光度，以碘的量(μg)为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制碘标准工作曲线。</p>	
5	4.5.2.2	<p>试样溶液测定:准确移取试样溶液(7.1.1) 1.00 mL(含碘少于 1.2 μg)于 10mL 容量瓶中，加碳酸钾溶液 II(4.3.2) 0.7 mL，或准确移取试样溶液 0.5 mL(7.1.2)(含碘少于 1.2 μg)于 10mL 容量瓶中，加碳酸钾溶液 II(4.3.2) 0.8 mL，加蒸馏水约 5 mL，以下按 7.2.1 中加硫氰酸钾-亚硝酸钠溶液(4.7) 0.5 mL 以后的操作进行，测得试样溶液吸光度值，在标准工作曲线上查得试样溶液中的碘含量。</p>	<p>试样溶液测定</p> <p>准确移取试样溶液(4.5.1) 1.00 mL 于 25 mL 比色管中，以下按 4.5.2.1 中“加蒸馏水至 10 mL”及之后操作，测定试样溶液的吸光度值，在标准工作曲线上查得试样溶液中的碘含量。</p>	

No.	章条编号	修订前	修订后	主要技术差异
6	5	无	电感耦合等离子体质谱法	增加了电感耦合等离子体质谱法

### 三、试验验证的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效果

2022年4月~6月，标准编制小组委托国家粮油标准研究验证测试中心、农业农村部饲料质量监督检验测试中心（成都）和四川省农业科学院农业质量标准与检测技术研究所完成本标准的复核验证工作。三家检测机构对本标准的复核验证结论为：硫氰酸铁-亚硝酸催化动力学法、电感耦合等离子体发射质谱法的标准工作曲线的线性范围和相关系数、方法检出限和定量限、方法适用性、回收率和精密度符合要求，均能满足配合饲料、浓缩饲料、精料补充料、添加剂预混合饲料和饲料原料中碘的测定要求。

碘是多种动物所必需的元素，几乎机体里的每一个细胞都含有碘。对于脊椎动物，碘主要储存于甲状腺中，其主要作用是参与机体甲状腺素的合成，甲状腺素的作用包括：体温调节，参与中间代谢、繁殖、生长和发育、造血和血液循环及神经肌肉功能的发挥。准确测定饲料中碘的含量对于饲料精准配方设计生产、保障养殖动物健康具有十分重要的意义。

本次修订改进硫氰酸铁-亚硝酸催化动力学法中碘标准曲线绘制方法和样品前处理，提升硫氰酸铁-亚硝酸催化动力学反应的可控程度，提高方法的稳定性、重现性和再现性，增加国内外普遍采用的电感耦合等离子体质谱法，提高饲料中碘的测定国家标准方法的可操作性、准确性和稳定性，为饲料行业提供稳定、可靠的饲料中碘的测定标准方法，保障饲料产品的质量安全，促进我国饲料工业、畜牧业和水产养殖业的高质量发展。

## 四、与国际、国外同类标准技术内容的对比情况，或者与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况

与国际、国外同类标准技术内容的对比详见表 29。

表 29 与国外同类标准技术内容对比

No.	标准号	标准名称	GB/T 13882 - 202×
1	ISO 20647:2015	婴儿配方奶粉和成人营养配方奶粉 总碘的测定 电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)	硫氰酸铁-亚硝酸催化动力学法和电感耦合等离子体质谱法
2	AOAC 925.56:1925	加碘盐中碘的测定 滴定法	
3	AOAC 932.21:1932	药品中碘的测定 滴定法	
4	AOAC 982.39:1984	甲状腺药物中碘的测定 微分脉冲极谱法	
5	AOAC 992.22:1992	巴氏消毒液态奶和脱脂奶粉中碘（碘化物）的测定 液相色谱法	
6	The European Standard EN 15111:2007	食品 微量元素的测定. ICP-MS(电感耦合等离子体质谱法)测定碘含量	
7	BS EN 17050 - 2017	动物饲料 抽样和分析方法 电感耦合等离子体质谱法测定动物饲料中碘	

## 五、采标情况，以及是否合规引用或采用国际国外标准

本标准电感耦合等离子体质谱法借鉴《动物饲料 抽样和分析方法 电感耦合等离子体质谱法测定动物饲料中碘》（BS EN 17050 - 2017）。

## 六、与有关法律、法规的关系

本标准的制定过程中严格贯彻国家有关方针、政策、法律和规章等、严格执行国家强制性标准和行业标准。与相关的各种基础标准相衔接，遵

循了政策性和协调同一性的原则。本标准与现行法律、法规、规章和政策以及有关基础和强制性标准不矛盾。

## **七、重大分歧意见的处理经过和依据**

本标准无重大分歧意见。

## **八、涉及专利的有关说明**

本标准未明确涉及某一具体专利，但某些内容可能涉及专利，本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

## **九、贯彻国家标准的要求，以及组织措施、技术措施、过渡期和实施日期的建议等措施建议**

(1) 首先应在实施前保证文本的充足供应，让每个使用者都能及时得到文本；

(2) 发布后、实施前应将信息在媒体上广为宣传，建议全国饲料工业标准化技术委员会组织标准起草单位通过标准培训、会议宣贯、影音文件等方式，积极开展本标准的宣贯工作。

(3) 建议本标准正式发布后，设定6个月的过渡期，过渡6个月后实施。

## **十、其他应当说明的事项**

无。