

# NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH IỐT TRONG MỘT SỐ ĐỐI TƯỢNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP VON-AMPE HÒA TAN TRÊN ĐIỆN CỰC BẠC BIẾN TÍNH HỮU CƠ

• ThS. Hồ Sỹ Linh(\*)

## Tóm tắt

*Iốt là nguyên tố cần thiết hàng ngày cho con người, việc tìm được phương pháp xác định iốt nhanh, chính xác trong các đối tượng thực phẩm là hướng nghiên cứu rất quan trọng. Nghiên cứu của chúng tôi sử dụng phương pháp Von-Ampe hòa tan trên điện cực bạc biến tính hữu cơ để xác định iốt trong một số đối tượng. Kết quả cho thấy các điều kiện tối ưu như sau: dung dịch nền  $N_2H_4.H_2SO_4$  0,1 M; biến tính điện cực với muối  $p-NH_2-C_6H_4-N_2^+OTs^-$  0,1 mM; thế điện phân làm giàu 0,0 V; thời gian điện phân làm giàu 30 s. Các nguyên tố không cản trở việc xác định iốt khi nồng độ  $[M] < 30[I]$  (với  $M = Cl^-, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, AsO_2^-$ ). Đã xác định được độ thu hồi  $> 85\%$ ; khoảng xác định iốt trong nước là 3 - 1200  $\mu g/l$ , trong thực phẩm 0,05 - 100 mg/kg.*

*Từ khóa: Von-Ampe, iốt, điện cực biến tính, aryl diazo tosylat, thực phẩm.*

### 1. Đặt vấn đề

Nhu cầu iốt của cơ thể được tính bằng microgam (mcg) nhưng nếu thiếu nó, nhiều biểu hiện bệnh lý quan trọng sẽ xuất hiện, đặc biệt là bệnh lý tuyến giáp. Theo [5], nhu cầu hàng ngày cho người lớn là 150 mg iốt/ngày. Thực phẩm là những nguồn cung cấp iốt chính, chiếm khoảng 90% lượng iốt đi vào cơ thể. Thiếu iốt có thể được giải quyết bằng các hợp chất giàu iốt hoặc chất phụ gia hoạt tính sinh học của thực phẩm: muối, đồ uống, sản phẩm bánh mì, các sản phẩm thịt, thực phẩm đóng hộp...

Để xác định iốt thường sử dụng các phương pháp như chuẩn độ, trắc quang, sắc ký, phân tích kích hoạt neutron và phương pháp Von-Ampe hòa tan (SV) [2], [4]. Phương pháp SV có ưu thế là độ nhạy cao, thao tác dễ dàng và chi phí thiết bị thấp.

Hiện nay, phương pháp xác định iốt bằng SV chủ yếu sử dụng điện cực màng thủy ngân kim loại (MFE). Đây chính là nhược điểm của phương pháp SV do thủy ngân là kim loại độc hại. Vì vậy, việc tìm kiếm các điện cực mới, cũng như nghiên cứu các đặc điểm của chúng là một hướng phát triển mới, trong đó người ta quan tâm đến việc sử dụng các điện cực biến tính, đặc biệt là biến tính điện cực bằng chất hữu cơ. Theo [3] cho thấy các muối aryl diazo tosylat  $ArN_2^+OTs^-$  có hiệu ứng biến tính điện cực tốt, chúng có tính ổn định cao, dễ hòa tan trong nước và nhiều dung môi hữu cơ khác.

### 2. Thực nghiệm

#### 2.1. Hóa chất, thiết bị

- Các phép đo được thực hiện trên máy phân

tích Von-Ampe STA của Liên bang Nga (LB Nga). Hệ 3 điện cực gồm: điện cực so sánh Ag/AgCl (KCl 1M), điện cực phụ trợ Ag/AgCl và điện cực làm việc Ag biến tính với các muối aryl diazo tosylat.

- HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KNO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, KI, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tinh khiết phân tích.

- Các muối aryl diazo tosylat  $ArN_2^+OTs^-$  tinh khiết phân tích.

- Dùng nước cất 2 lần để pha chế các dung dịch.

#### 2.2. Tiến hành phân tích

##### 2.2.1. Phân hủy mẫu

Việc phân hủy mẫu được tiến hành theo Tiêu chuẩn LB Nga (GOST) [1] bằng phương pháp khô như sau: cân 0,2 g mẫu cho vào cốc thủy tinh dung tích 20-25 ml; cho thêm dung dịch hỗn hợp KNO<sub>3</sub> và KOH; sau đó đun ở nhiệt độ 130°C±10°C cho tới khi cạn khô; tiếp theo nung mẫu ở nhiệt độ 300°C trong 10 phút; sau đó, tăng nhiệt độ lên 580°C và nung mẫu trong 30 phút.

##### 2.2.2. Tiến trình thí nghiệm

Dung dịch nghiên cứu chứa nền (KNO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), dung dịch đệm pH = 4,5 được chuẩn bị và cho vào bình điện phân 3 điện cực: điện cực làm việc MAgE kiểu *ex situ* (hoặc *in situ*), điện cực so sánh Ag/AgCl và điện cực phụ trợ Ag/AgCl. Sau đó, chúng tôi tiến hành làm giàu bằng cách điện phân kết tủa iốt lên bề mặt điện cực kiểu *ex situ* (hoặc *in situ*) đồng thời ghi đường Von-Ampe hòa tan và xác định  $E_p, I_p$ . Việc ghi đường Von-Ampe hòa tan và xác định  $E_p, I_p$  đều được thực hiện tự động trên máy phân tích Von-Ampe STA (LB Nga) và được điều khiển thông qua máy vi tính.

### 3. Kết quả và thảo luận

**3.1. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến tín hiệu hòa tan của iốt**

(\*) Khoa Sư phạm Hóa - Sinh - Kỹ thuật Nông nghiệp, Trường Đại học Đồng Tháp.

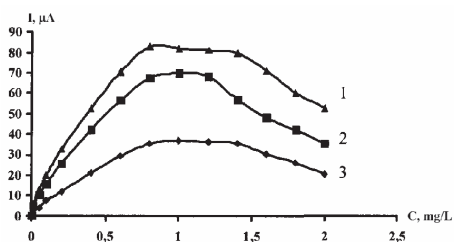
Qua khảo sát sơ bộ, chúng tôi cố định các điều kiện thí nghiệm ban đầu cho các nghiên cứu tiếp theo như Bảng 1.

**Bảng 1. Các điều kiện thí nghiệm trong phân tích iốt**

T	Thông số	Ký hiệu	Đơn vị	Giá trị
1	Thế điện phân làm giàu	$E_{dp}$	V	0,0
2	Thời gian điện phân làm giàu	$t_{dp}$	s	30
3	Thế làm sạch điện cực	$E_{clean}$	V	-1,2
4	Thời gian làm sạch điện cực	$t_{clean}$	s	20
5	Thời gian nghỉ	$t_{rest}$	s	5
6	Khoảng thế khảo sát	$E_{range}$	mV	0 ÷ (-1,2)

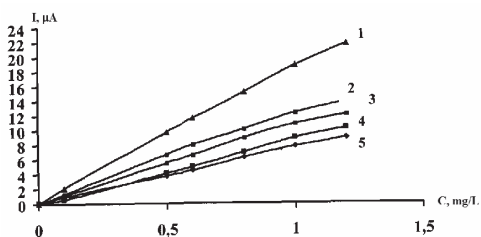
**3.1.1. Ảnh hưởng của dung dịch nền và muối aryl diazo tosylat**

Chúng tôi tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của tín hiệu hòa tan khi biến tính điện cực với các muối aryl diazo tosylat  $ArN_2^+OTs^-$  khác nhau (với:  $Ar = p-NH_2-C_6H_4; p-HOOC-C_6H_4; p-NO_2-C_6H_4$ ) trong các nền khác nhau ( $KNO_3, K_2S_2O_5, N_2H_4.H_2SO_4$ ). Kết quả cho thấy độ nhạy tốt nhất khi sử dụng dung dịch nền  $N_2H_4.H_2SO_4$  (Hình 1) và biến tính điện cực bằng muối  $p-NH_2-C_6H_4-N_2^+OTs^-$  (Hình 2).



**Hình 1. Sự phụ thuộc  $I_p$  vào nồng độ iốt trên các dung dịch nền khác nhau**

Chú thích: 1:  $N_2H_4.H_2SO_4$ , 2:  $K_2S_2O_5$ , 3:  $KNO_3$



**Hình 2. Sự phụ thuộc  $I_p$  vào nồng độ iốt trên các loại điện cực khác nhau**  
 Chú thích: 1:  $MAgE-NH_2$ ; 2: MFE; 3: AgE; 4:  $MAgE-NO_2$ ; 5:  $MAgE-COOH$ .

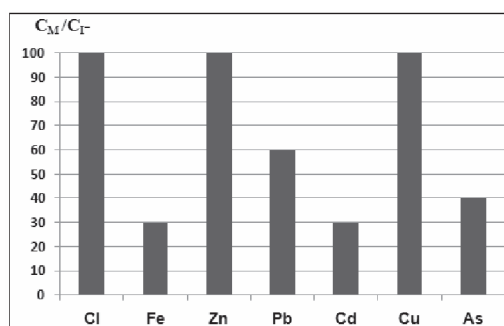
Các nghiên cứu cũng cho thấy, nồng độ tối ưu của dung dịch nền  $N_2H_4.H_2SO_4$  là 0,1 M, còn của muối  $p-NH_2-C_6H_4-N_2^+OTs^-$  là 0,1 mM. Khi tăng nồng độ muối diazo cũng có hiện tượng làm giảm tín hiệu phân tích, điều này cũng có thể do tạo đa màng mỏng và các mảnh vỡ bề mặt điện cực. Vì vậy trong các nghiên

cứu tiếp theo của chúng tôi sử dụng điện cực biến tính với muối  $p-NH_2-C_6H_4-N_2^+OTs^-$  ( $MAgE-NH_2$ ).

**3.1.2. Ảnh hưởng của các chất cản trở**

Ảnh hưởng của các chất cản trở đến tín hiệu hòa tan của iốt được đánh giá qua độ sai lệch của dòng đỉnh hòa tan ( $\Delta I_p$ ) khi có mặt chất cản trở so với khi không có mặt chất cản trở, được tính theo công thức:  $\Delta I_p = (I_p - I_p^0) / I_p^0 \cdot 100\%$ . Trong đó  $I_p^0, I_p$  lần lượt là dòng đỉnh hòa tan của iốt khi không có chất cản trở và khi có chất cản trở.

Chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của các nguyên tố Cl, Fe, Zn, Pb, Cd, Cu, As đến tín hiệu hòa tan của iốt. Kết quả phân tích được trình bày ở Hình 3.



**Hình 3. Tỷ lệ  $C_M/C_{I^-}$  gây ảnh hưởng đến tín hiệu của iốt bởi một số nguyên tố**

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của các nguyên tố Cl, Zn, Pb, Cu, Fe, As, Cd đến tín hiệu hòa tan của iốt với điện cực  $MAgE-NH_2$  cho thấy phép xác định iốt không bị cản trở khi nồng độ các nguyên tố Cl, Zn, Cu nhỏ hơn nồng độ của iốt 100 lần và khi nồng độ Fe, Cd, Pb, As nhỏ hơn iốt ít nhất 30 lần.

**3.2. Xác định hàm lượng iốt trong một số đối tượng thực tế**

**3.2.1. Đánh giá khả năng ứng dụng thực tế của phương pháp phân tích**

Để áp dụng phương pháp phân tích vào việc xác định vết iốt trong các mẫu thực tế, cần phải kiểm tra phương pháp phân tích thông qua độ lặp lại và độ đúng của nó. Kết quả cho thấy độ lặp lại của phương pháp cao và độ đúng được đánh giá qua độ thu hồi (Bảng 2) khi phân tích mẫu thêm chuẩn.

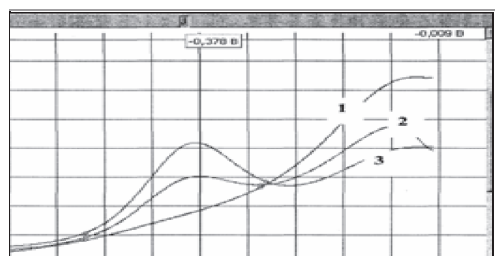
**Bảng 2. Độ thu hồi của phương pháp khi xác định iốt ( $P = 0,95, n = 3$ )**

Mẫu	Hàm lượng iốt ( $\mu g/l$ )			
	Mẫu	Thêm chuẩn	Tìm thấy	Rev %
Nước máy	0,3	0,5	0,7	87,5
Thực phẩm chức năng	3	5	6,8	85
Bột thịt	5	5	8,9	89

### 3.2.2. Xác định hàm lượng iốt trong một số đối tượng ở thành phố Tomsk, LB Nga

Tiến hành phân tích hàm lượng iốt trong một số đối tượng ở thành phố Tomsk, LB Nga bằng điện cực bạc biến tính hữu cơ và so sánh kết quả phân tích với phương pháp GOST [1], sử dụng điện cực MFE. Kết quả được trình bày ở Bảng 3 và Hình 4. **Bảng 3. Các kết quả xác định hàm lượng iốt trong một số đối tượng khác nhau**

Mẫu	Hàm lượng iốt ( $\mu\text{g/l}$ )	
	GOST (dùng MFE)	Phương pháp đề xuất
Thức ăn gia cầm	$0,17 \pm 0,02$	$0,18 \pm 0,02$
Đậu nành	$0,09 \pm 0,02$	$0,08 \pm 0,01$
Bột cá	$0,28 \pm 0,03$	$0,26 \pm 0,02$



**Hình 4. Đường hòa tan xác định iốt trên MAgE-NH<sub>2</sub> ở các điều kiện tối ưu**

Chú thích: 1: Dung dịch nền; 2: Dung dịch mẫu; 3: Mẫu thêm chuẩn.

Kết quả phân tích theo hai phương pháp dùng MAgE và MFE là tương đương nhau. Như vậy phương pháp biến tính hữu cơ trên điện cực bạc xác định iốt cho độ đúng tốt khi so sánh với phương pháp dùng điện cực MFE [1].

Nghiên cứu khoảng nồng độ iốt tuyến tính cho kết quả như sau: Nồng độ iốt tuyến tính trong nước là 3-1200 mg/l và trong thực phẩm là 0,05-100 mg/kg.

### 4. Kết luận

Phương pháp SV xác định iốt bằng điện cực bạc biến tính hữu cơ có độ lặp lại và độ đúng cao (độ thu hồi cao, > 85%).

Kết quả xác định theo phương pháp dùng điện cực bạc biến tính hữu cơ có độ chính xác và độ đúng tương đương với phương pháp chuẩn theo GOST, dùng điện cực MFE.

Khoảng xác định iốt trong nước 3-1200 mg/l và trong thực phẩm là 0,05-100 mg/kg.

Phương pháp này có ưu điểm là không dùng thủy ngân là chất độc hại, ô nhiễm môi trường./.

### Tài liệu tham khảo

- [1]. ГОСТ Р 52689-2006 (2006), *Продукты пищевые. Инверсионно-вольтамперометрический метод определения массовой концентрации йода*, Стандартинформ, Москва.
- [2]. Дерябина В.А., Слепченко Г.Б., Фам Кам Ньунг, Юдина Н.Д., Хо Ши Линь (2011), “Экспресс-определение йода в биологически активных добавках методом вольтамперометрии”, *Научно-практическая конференция Биологически активные вещества: Фундаментальные и прикладные аспекты получения и применения*, Новый Свет, Крым, Украина, с. 55-56.
- [3]. Слепченко Г.Б., и др (2009), “Новые возможности Вольтамперометрическое определение водорастворимых витаминов и флавоноидов на модифицированных тозилатными солями арилдиазония графитовых электродах”, *Заводская Лаборатория и Диагностика материалов*, 75 (12), с. 11-14.
- [4]. Phạm Thị Hồng Thái (2009), *Nghiên cứu phương pháp xác định vi lượng iốt trong các đối tượng môi trường*, Luận văn thạc sĩ, Trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên, Thái Nguyên.
- [5]. Phạm Thị Thục, “Iot cần rất ít nhưng không thể thiếu”, *Sức khỏe và Đời sống*, [http://www.ykhoa.net/duoc/dinhduong/05\\_0186.htm](http://www.ykhoa.net/duoc/dinhduong/05_0186.htm).

### DETERMINING IODINE IN SAMPLES BY THE VOLTAMMETRIC METHOD ON ORGANICALLY-MODIFIED ELECTRODES

#### Summary

Iodine is a daily essential element for humans. Therefore, finding methods to analyze iodine in food items is an important research approach. Our study applies the voltammetric method on organically-modified electrodes to determine iodine in certain specimen. The results show that optimum conditions are as follows:  $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1M background solution; modified electrodes with  $\text{p-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N}_2^+\text{OTs}^-$  0.1 mM salt; potential deposition 0.0V; and deposition time 30s. Elements do not prevent the determination of iodine with the concentration  $[\text{M}] < 30[\text{I}^-]$  (with  $\text{M} = \text{Cl}^-, \text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{AsO}_2^-$ ). It identified a recovery degree >85%; the detecting range of iodine in water is 3-1200  $\mu\text{g/l}$ , and in food items is 0.05 – 100 mg/kg.

Keywords: voltammetry, iodine, modified electrode, aryl diazonium tosylate, food.

Ngày nhận bài: 03/9/2015; Ngày nhận lại: 13/10/2015; Ngày duyệt đăng: 21/10/2015.