

XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG IOD TRONG SỮA VÀ THỰC PHẨM BỔ SUNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP KHỐI PHỔ PLASMA CẢM ỨNG CAO TẦN (ICP-MS)

Đinh Viêt Chiến^{1*}, Phạm Công Hiếu^{1,2}, Nguyễn Bảo Thoa¹, Nguyễn Minh Châu¹, Lê Văn Hà¹, Vũ Thị Bích Phương², Nguyễn Văn Ri², Nguyễn Thị Ánh Hoàng², Lê Thị Hồng Hảo^{1,2}

¹Viện kiểm nghiệm an toàn vệ sinh thực phẩm Quốc gia

²Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

(Ngày đến tòa soạn: 10/1/2019; Ngày sửa bài sau phản biện: 20/2/2019; Ngày chấp nhận đăng: 28/2/2019)

Tóm tắt

Phương pháp xác định iod trong sữa và thực phẩm bổ sung đã được nghiên cứu. Các thông số của thiết bị được tối ưu hóa tự động như công suất cao tần, khí nebulizer, thể thấu kính ion. Iod được chiết từ nền mẫu bằng dung dịch HNO_3 2% sử dụng bể rung siêu âm ở nhiệt độ 80°C. Mẫu sau đó được điều chỉnh đến pH 9 ÷ 10 sử dụng dung dịch NH_3 , sau đó lọc qua màng lọc 0,45 μm trước khi được phân tích trên thiết bị ICP-MS. Phương pháp đã cho thấy có độ lặp lại và hiệu suất thu hồi cao, phù hợp để xác định iod trong mẫu sữa và thực phẩm bổ sung.

Từ khóa: Iod, ICP-MS, thực phẩm

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Iod là một vi chất dinh dưỡng cần thiết cho cơ thể động vật và con người. Sự thiếu hụt iod có thể gây ra tình trạng kém phát triển cả tinh thần và thể chất ở trẻ em, bệnh bướu cổ ở người lớn. Trẻ em và phụ nữ mang thai là những đối tượng rất dễ bị thiếu iod do nhu cầu tăng cao.

Hiện nay, việc hấp thu iod qua các loại thực phẩm như sữa, thực phẩm bổ sung là dễ thực hiện và hiệu quả hơn nhiều so với các loại gia vị mặn khác như muối, mắm, nước tương. Tuy nhiên, việc phân tích hàm lượng iod trong những nền mẫu phức tạp nói trên là tương đối khó khăn mà các phương pháp thông thường không thực hiện được.

Các phương pháp phân tích iod hiện nay chủ yếu dựa trên kỹ thuật ICP-MS. Iod có thể được chiết bằng phương pháp thủy phân mẫu trong môi trường kiềm mạnh (tetramethylammonium hydroxide) sử dụng tủ sấy [1], hay thủy phân mẫu trong môi trường acid nitric đặc sử dụng lò vi sóng [2]. Nghiên cứu này đề xuất quy trình mới, xử lý mẫu sữa và thực phẩm bổ sung bằng phương pháp chiết siêu âm, sử dụng acid nitric loãng, sau đó điều chỉnh pH dịch chiết với amoni hydroxyt về môi trường kiềm trước khi tiến hành phân tích trên thiết bị ICP-MS.

2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng nghiên cứu

Đối tượng của nghiên cứu này là các mẫu sữa, thực phẩm bổ sung. Đây là các mẫu có thành phần khá phức tạp, hơn nữa hàm lượng iod trong một số nền mẫu rất thấp (đặc biệt là sữa nước) nên việc định lượng chính xác các chỉ tiêu này đòi hỏi phải sử dụng phương pháp có độ nhạy và độ chọn lọc cao. Bên cạnh đó, iod có thể tồn tại đồng thời ở các dạng khác nhau trong nền mẫu (chủ yếu là dạng muối I^- , IO_3^- của kim loại kiềm và kiềm thổ) gây khó khăn cho việc xác định. Vì vậy, phương pháp ICP-MS là phương pháp ưu việt hơn cả để phân tích tổng hàm lượng iod trong sữa và thực phẩm bổ sung.

* Điện thoại: 0987980874

Email: chemvietchien@gmail.com



2.2. Thiết bị, dụng cụ và hóa chất

Thiết bị khối phổ plasma cao tần cảm ứng được sử dụng là hệ NEXION 350X – Perkin Elmer (Mỹ). Bể rung siêu âm có bộ phận điều nhiệt từ hãng Elma (Đức). Các hóa chất tinh khiết đáp ứng cho phân tích khối phổ như: HNO₃ 65% (Merck), NH₃ 25% (Merck). Dung dịch chuẩn Iod có nồng độ 1000ppm (Merck). Nước được sử dụng là nước siêu sạch có điện trở 18,2. Khí Argon có độ tinh khiết đáp ứng 99,999%. Ngoài ra, các dụng cụ khác của phòng thí nghiệm như: ống ly tâm 50mL, bình thủy tinh và các dụng cụ thông thường khác được sử dụng trong nghiên cứu này.

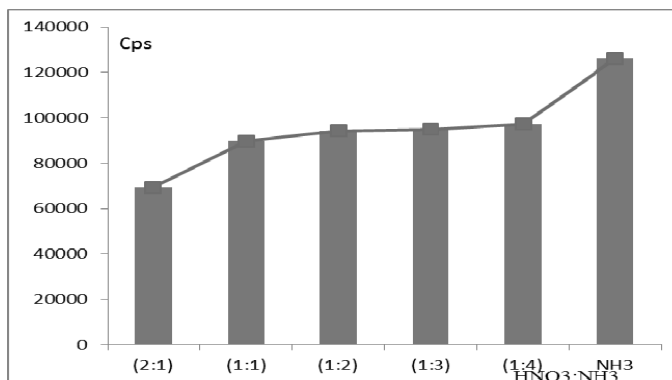
3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ BÀN LUẬN

3.1. Khảo sát lựa chọn dung môi phân tích

Lựa chọn dung môi phân tích mẫu là một bước quan trọng, có ý nghĩa quyết định đến độ nhạy và độ chính xác của phương pháp phân tích. Trên cơ sở tham khảo tài liệu [2,3,4,5], các dung môi được lựa chọn để khảo sát gồm: dung dịch HNO₃ và dung dịch NH₃. Tiến hành chuẩn bị dung dịch chuẩn iod 10ppb trong các dung môi lựa chọn để khảo sát có nồng độ 0,25%, sau đó phân tích trên thiết bị ICP-MS. Kết quả cho thấy, trong môi trường NH₃ tín hiệu iod ổn định và cao gấp hơn 2 lần trong môi trường HNO₃. Vì vậy, việc chuẩn bị mẫu trong môi trường có tính kiềm trước khi phân tích trên thiết bị ICP-MS là thích hợp hơn, và cũng phù hợp với các phương pháp đã tham khảo được.

Tuy nhiên, khả năng chiết iod ra khỏi các mẫu phức tạp như sữa, thực phẩm bổ sung trong môi trường NH₃ không tốt bằng HNO₃. Do đó, chúng tôi tiếp tục tiến hành khảo sát chuẩn bị mẫu chuẩn làm việc iod trong hỗn hợp đệm NH₃ - NH₄NO₃ bằng cách thay đổi các tỉ lệ khác nhau về thể tích của HNO₃ và NH₃ có cùng nồng độ.

Kết quả được thể hiện trong hình 1.



Hình 1. Kết quả khảo sát tỉ lệ HNO₃ : NH₃

Kết quả cho thấy, khi phân tích iod trong môi trường đệm NH₃ - NH₄NO₃ với dung dịch HNO₃ và NH₃ tỉ lệ 1:2 theo thể tích, pH tương ứng trong khoảng 9÷10, tín hiệu iod thu được cao nhất, và có xu hướng ổn định. Điều này có ý nghĩa quan trọng khi HNO₃ có thể được sử dụng trong các bước xử lý mẫu nhằm tăng hiệu quả chiết iod với những nền mẫu phức tạp như sữa bột, hay một số loại thực phẩm bổ sung chứa nhiều béo.

3.2. Khảo sát lựa chọn các điều kiện phân tích tối ưu nhằm xác định iod bằng ICP-MS

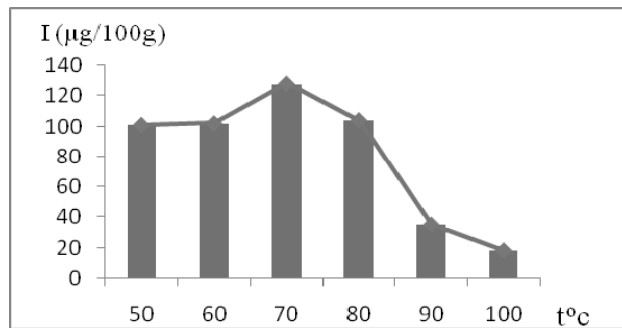
Các thông số của hệ thống khối phổ plasma cảm ứng (ICP-MS) có ảnh hưởng lớn đến độ nhạy, độ chính xác, độ lặp lại của phép đo. Các điều kiện này được nghiên cứu và tối ưu tự động, sử dụng dung dịch chuẩn hóa thiết bị, bao gồm: công suất nguồn phát cao tần RF, lưu lượng khí nebulizer (LLKM), độ sâu mẫu, số lần quét khối... Ngoài ra, thời gian bơm, rửa mẫu và sử dụng dung môi hữu cơ isopropanol để tăng cường tín hiệu và độ ổn định cho phép phân tích iod cũng được nghiên cứu tối ưu. Các kết quả điều kiện tối ưu thu được thể hiện trong Bảng 1.

Bảng 1. Các thông số được chọn để định lượng iod

Thông số	Giá trị	Thông số	Giá trị
Công suất RF	1100W	Quét khối	20 lần
LLKM	0,85mL/phút	Đo lặp	3 lần
Khí Ar tạo Plasma	18,0L/phút	Độ sâu mẫu	1,1 mm
Thời gian bơm rửa	Tự 60s	Thời gian bơm mẫu	45s
Isopropanol	2 %	Thông số khác	Tự động

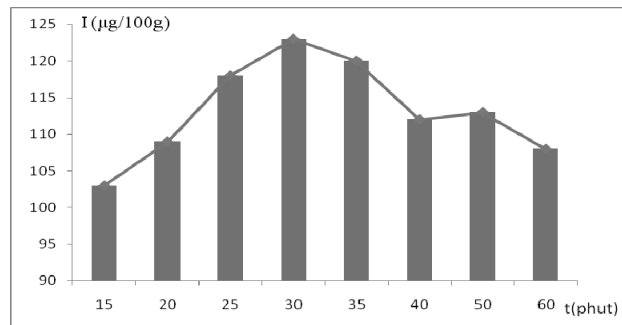
3.3. Khảo sát điều kiện xử lý mẫu

Khảo sát điều kiện xử lý mẫu bằng cách thay đổi nhiệt độ và thời gian rung siêu âm. Kết quả cho thấy, trong điều kiện chiết siêu âm ở nhiệt độ 70°C, hàm lượng iod trong mẫu thu được là cao nhất (Hình 2). Ở nhiệt độ trên 90°C, hàm lượng iod thu được rất thấp, vì hầu hết iod trong mẫu đã bị mất do hiện tượng thăng hoa.



Hình 2. Kết quả khảo sát nhiệt độ chiết

Tương tự, thời gian chiết tối ưu cũng được khảo sát. Kết quả được thể hiện trong hình 3.

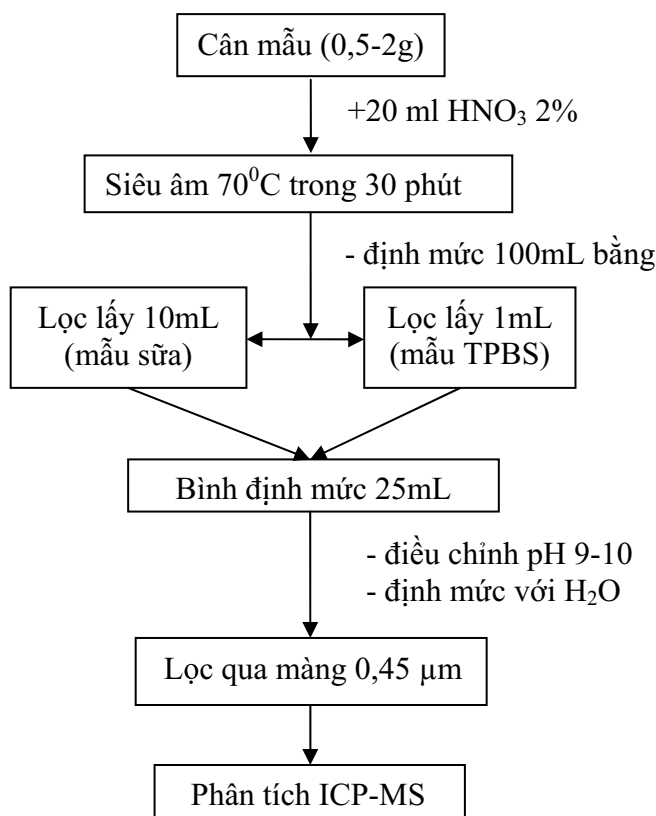


Hình 3. Kết quả khảo sát thời gian chiết

Kết quả cho thấy, thời gian chiết mẫu 30 phút cho hàm lượng iod lớn nhất. Do đó, thời gian chiết 30 phút được lựa chọn cho các khảo sát tiếp theo.

3.4. Quy trình xử lý mẫu

Trên cơ sở kết quả khảo sát các điều kiện xử lý mẫu, quy trình phân tích iod trong mẫu sữa và thực phẩm bổ sung bằng phương pháp ICP-MS được thể hiện trong Sơ đồ 1.



Sơ đồ 1. Quy trình phân tích Iod bằng phương pháp ICP-MS

3.5. Giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ)

Giới hạn phát hiện (LOD) của phương pháp được tính bằng giá trị của độ lệch chuẩn khi phân tích mẫu trắng 10 lần. Giới hạn định lượng (LOQ) được tính theo công thức: $LOQ = 3,33 \times LOD$. Kết quả được thể hiện ở Bảng 2.

Bảng 2. Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng iod trong mẫu sữa và thực phẩm bổ sung bằng ICP-MS

Nền mẫu	Sữa bột	Sữa nước	Thực phẩm bổ sung
LOD (µg/100g)	2,5	0,6	8,0
LOQ (µg/100g)	12	2,0	40

Kết quả ở Bảng 2 cho thấy, giá trị LOQ của phương pháp hoàn toàn phù hợp để định lượng iod trong các nền mẫu, kể cả khi được bổ sung ở mức nhỏ như trong sữa nước (thường gặp ở mức 10-30 µg/100g). Vì vậy, phương pháp ICP-MS rất ưu việt khi sử dụng để xác định iod trong các mẫu có hàm lượng biến thiên trong khoảng rộng.

3.6. Độ chính xác của phương pháp

Đánh giá độ chính xác của phương pháp thông qua độ chụm, độ đúng thực hiện trên 03 nền mẫu: sữa bột, sữa nước, và thực phẩm bổ sung. Độ chụm được đánh giá qua phân tích lặp lại ít nhất 06 lần, phân tích tái lập trong điều kiện có sự thay đổi về thời gian phân tích, và tính hệ số biến thiên tương đối lặp lại, tái lập tương ứng. Đánh giá độ đúng qua độ thu hồi bằng cách thêm lượng

chuẩn biết trước của iod vào nền mẫu thực ở các mức bằng, bằng ½ và gấp đôi lượng iod có trong nền mẫu. Kết quả được tổng hợp trong bảng 3.

Bảng 3. Kết quả thẩm định phương pháp

Thông số	Nền mẫu		
	Sữa bột	Sữa nước	TPBS
RSD _r (%)	3,7	4,1	2,2
RSD _R (%)	3,6	3,9	4,1
R (%)	91,5-103	87-101	102-107
Độ không đảm bảo đo U(%)	15	12	11

Các kết quả thẩm định cho thấy phương pháp đáp ứng tốt các yêu cầu kỹ thuật theo AOAC (độ lặp lại RSD_r ≤ 5,3 %; độ tái lập RSD_R ≤ 8%; hiệu suất thu hồi R trong khoảng 80-110%.

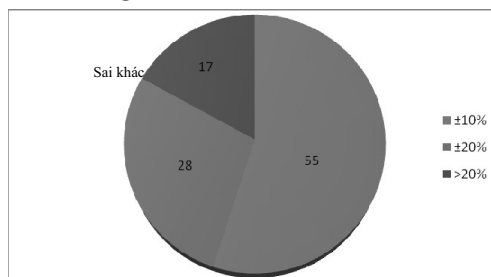
3.6. Phân tích mẫu thực tế

Ứng dụng phương pháp đã xây dựng trong phân tích một số mẫu thực tế thu thập trên thị trường. Kết quả hàm lượng Iod trong một số mẫu thu thập được thể hiện trong bảng 4.

Bảng 4. Kết quả phân tích mẫu thực tế

Nền mẫu	Số mẫu sai khác với công bố			Tổng số
	± 10%	± 20%	> 20%	
Sữa bột	45	21	8	74
Sữa nước	11	6	3	20
Thực phẩm bổ sung	17	10	11	38

Từ đó, biểu đồ biểu thị mức sai khác của kết quả phân tích so với công bố trên nhãn sản phẩm của nhà sản xuất được thể hiện trong hình 4.



Hình 4. Biểu đồ % mức sai khác của kết quả phân tích iod so với công bố

Kết quả cho thấy, có đến 17% số mẫu thu thập trên thị trường có sự sai khác về kết quả kiểm nghiệm (nhỏ hơn so với công bố trên nhãn sản phẩm) lớn hơn 20%. Trong đó, có 14/22 mẫu (62%) công bố bổ sung iod dưới dạng muối KI, tập trung chủ yếu vào nhóm sản phẩm thực phẩm bổ sung. Đây có thể là nguyên nhân chính dẫn đến hiện tượng hao hụt iod do hiện tượng thăng hoa, hay hấp phụ trong thành bao bì sản phẩm.



4. KẾT LUẬN

Phương pháp ICP-MS rất ưu việt khi sử dụng để phân tích tổng hàm lượng iod. Nghiên cứu đã đưa ra một quy trình xử lý mẫu trên cơ sở kỹ thuật chiết siêu âm nhằm xác định iod trong những nền mẫu phức tạp như sữa và thực phẩm bổ sung.

Các kết quả nghiên cứu cho thấy phương pháp có độ chính xác đáp ứng được yêu cầu của AOAC, và giới hạn định lượng trong khoảng 2÷40 µg/100g là tương đương với các phương pháp chuẩn hiện nay (5÷100 µg/100g) [2].

Phương pháp phân tích cần mở rộng đối tượng mẫu phân tích (gia vị mặn và các loại thực phẩm khác), đồng thời hướng đến việc sử dụng nội chuẩn để kiểm soát tốt hơn quá trình phân tích.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. TCVN 9517:2012, Xác định Iod trong thực phẩm bằng phương pháp phổ khối lượng plasma cao tần cảm ứng (ICP-MS).
2. AOAC 2012.14 (2012), Total Iodine in Infant formula and nutritional products by Inductively coupled plasma mass spectrophotometry.
3. Luisa Maria, Fernández-Sánchez, Pilar Bermejo-Barrera, José María Fraga-Bermudez, Joanna Szpunar, Ryszard Lobinski (2007), Determination of iodine in human milk and infant formulas, Journal of Trace Elements in Medicine and Biology 21 S1, pages 10 – 13.
4. A.A. Labib^{1,2}, B.M. Challan (2014), Assessment of Dietary Supplement from Iodine by Milk Intake, Arab Journal of Nuclear Science and Applications, 48(2), pages (1-10).
5. Kaare Julshamn, Lisbeth Dahl and Karen Eckhoff (2001), Determination of Iodine in Seafood by Inductively Coupled Plasma/Mass Spectrometry, JOURNAL OF AOAC INTERNATIONAL VOL. 84, NO. 6.
6. C. Phillip Shelor, Purnendu K. Dasgupta (2011), Review of analytical methods for the quantification of iodine in complex matrices, Analytica Chimica Acta 702, pages 16–36.

Summary

DETERMINATION OF IODINE CONTENT IN MILK AND FOOD SUPPLEMENTS BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY (ICP-MS)

**Dinh Viet Chien^{1*}, Pham Cong Hieu^{1,2}, Nguyen Bao Thoa¹, Nguyen Minh Chau¹,
Le Van Ha¹, Vu Thi Bich Phuong², Nguyen Van Ri², Nguyen Thi Anh Huong²,
Le Thi Hong Hao^{1,2}**

¹ National Institute for Food Control

² Faculty of Chemistry, University of Science, Vietnam National University - Hanoi

The determination of iodine in milk and food supplements by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was investigated. Several parameters of the equipment were optimized automatically such as power of radio frequency, nebulizer gas, and voltage of ion lens. Iodine was extracted from samples by using 2% HNO₃ with ultrasonic at 80°C. Sample solutions were adjusted to the pH of 9÷10 by using ammonium hydroxide, and then filtered by using a 0.45 µm membrane before being analyzed by means of ICP-MS. The method has good repeatability and high recovery efficiency that are suitable for the determination of iodine in milk and food supplements.

Keywords: Iodine, ICP-MS, food