

УДК 543.552.054.1:543.242.86
DOI 10.26456/vtchem2025.3.15

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОЙ И ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЙ МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЙОДА В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ И ПРОДОВОЛЬСТВЕННОМ СЫРЬЕ

Т.В. Титова, М.А. Феофанова

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», г. Тверь

Представлены результаты сравнительного анализа методик количественного определения йода в пищевых продуктах и продовольственном сырье методами титриметрии и инверсионной вольтамперометрии, выявлены их преимущества и недостатки. Проведена процедура внутреннего контроля качества результатов анализа с определением показателей точности, правильности и прецизионности. В процессе работы подобраны оптимальные условия для определения йода методом титриметрии.

Ключевые слова: *йод, титриметрия, инверсионная вольтамперометрия*

Введение

Здоровье населения России является основным фактором дальнейшего развития общества. Но все чаще отмечается рост числа заболеваний, связанных с несбалансированным питанием и дефицитом основных макро- и микронутриентов, важнейшим из которых является йод.

Суточная потребность в йоде составляет 150-250 мкг, но в России среднее потребление не превышает 80-100 мкг, что приводит к широкому распространению йододефицитных состояний. Для предотвращения развития йододефицитных состояний проводят ряд массовых профилактических мероприятий. Это, прежде всего, связано с использованием пищевых продуктов, богатых и обогащенных йодом. Учитывая отрицательные последствия, как малого потребления йода, так и избыточного, необходим точный контроль количества йода, вводимый в ежедневный рацион с пищей.

Однако определение йода в пищевых продуктах и продовольственном сырье остается сложной задачей из-за химических свойств йода: летучести, способности к окислительно-восстановительным реакциям и низкой концентрации.

В современной литературе описаны такие методы как титриметрия, спектрофотометрия, нейтронно-активационный анализ, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, потенциометрия, капиллярный электрофорез, вольтамперометрия и хроматография. Эти методы различны по чувствительности, точности, стоимости анализа, включая стоимость оборудования. Поэтому у многих лабораторий возрастает интерес к быстрым и надежным методам анализа пищевых продуктов при определении йода.

В Российской Федерации, в соответствии с приказом Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека от 19 июля 2007 г. N 224 [1], аккредитованные лаборатории в своей работе могут использовать только аттестованные и стандартизированные методики (табл.1).

Таблица 1.

Методики определения йода в пищевых продуктах

Объект исследования	Метод	Диапазон
Пищевые продукты, продовольственное сырье и БАД к пище [2]	Инверсионная вольтамперометрия (далее ИВА) с использованием ртутного электрода	Йодидов: (10-5000) мкг/кг, Йодатов: (200-5000) мкг/кг
Пищевые продукты, продовольственное сырье и БАД к пище [3]	Полярография прямая (1) и переменного-тока (2) с ртутным электродом	(1) (0,1-50) мг/дм ³ ; (2) (0,005-0,5) мг/дм ³
	ИВА (постоянно-токовая) с углеродным электродом	(0,005-0,5) мг/дм ³
Пищевые продукты [4]	ИВА с ртутным пленочным электродом	(0,005-100) мг/кг
Пищевые продукты, БАД к пище, лекарственные препараты, корма и биологические объекты [5]	ИВА с использованием модифицированного серебряного электрода	(0,020-2000) мг/кг
Адаптированные смеси для искусственного вскармливания детей и энтерального питания взрослых [6]	Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS)	(0,5-1500) мкг/100г
Пищевые продукты [7]	Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS)	от 0,5 мкг/дм ³ в растворе пробы
Пищевые продукты и йодированные хлебобулочные изделия [8]	Титриметрия	(10-450) мкг/кг

Соль поваренная пищевая йодированная [9]	Титриметрия	(20-60) мкг/г
Хлебобулочные изделия для лечебного питания [10]	Титриметрия	Не определен

Сравнительный анализ титриметрического и вольтамперометрического методов количественного определения йода в пищевых продуктах был реализован посредством проведения исследований на основе действующих, аттестованных методик [5; 8], так как они обладают наиболее широким диапазоном определения и распространяются на весь спектр пищевой продукции.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовались образцы пищевых продуктов, приобретенные в торговой сети: сельдь атлантическая замороженная, молоко питьевое обогащенное витаминами и картофель свежий.

Для получения более точных результатов титриметрическим методом, провели оптимизацию методики [8]: усовершенствовали условия пробоподготовки, заменили средства измерений и вспомогательное оборудование на более современное с лучшими метрологическими и техническими характеристиками.

Каждую пробу исследовали в 2 параллелях. Процесс пробоподготовки заключался в многостадийной обработке пробы: сначала пробу смешивали с поташом; затем подсушивали в сушильном шкафу; далее озоляли на плитке; после чего помещали в муфельную печь; золу растирали с горячей водой и отфильтровывали полученный раствор, который впоследствии упаривали и сушили в сушильном шкафу до получения золы белого цвета; дальше золу шестикратно экстрагировали этиловым спиртом и выпаривали экстракт на водяной бане; после количественно переносили экстракт в коническую колбу с 3 каплями серной кислоты и бромной воды и кипятили 1 минуту; далее прибавляли раствор фенола и вносили несколько кристаллов калия йодистого, после чего приступали к титрованию.

Титровали свежеприготовленным раствором натрия серноватисто-кислого $0,001 \text{ моль/дм}^3$ в присутствии крахмала до обесцвечивания раствора.

За окончательный результат брали среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений, допускаемое расхождение между которыми не должно было превышать значение норматива оперативного контроля сходимости (табл. 2).

Таблица 2.

Характеристики погрешности и ее составляющих [8]

Диапазон измерения, мкг/кг	Повторяемость, г, %	Воспроизводимость, R, %	Погрешность, δ , %
от 10 до 100 вкл.	19	28	± 21
от 100 до 250 вкл.	14	19	± 15
от 250 до 450 вкл.	11	14	± 11

Для контроля норматива погрешности анализировали рабочую пробу с использованием метода добавок. После проведения данной процедуры, результат погрешности был признан статистически обоснованным, так как данные оперативного контроля погрешности удовлетворяли требованиям методики.

При реализации инверсионно-вольтамперометрической методики [5] использовалось следующее оборудование: анализатор вольтамперометрический с тремя электрохимическими ячейками ТА-Lab, ООО «НПП «Томьаналит» с соответствующим программным обеспечением; серебряный и хлорсеребряные электроды; печь двухкамерная для минерализации проб ПДП-Аналитика, ООО «НПП «Томьаналит».

Пробоподготовку проводили в кварцевом стаканчике в двух параллелях. Масса гомогенизированной навески исследуемых образцов, в зависимости от вида продукции, составляет (0,3-0,5) г.

Этап минерализации заключался в обработке проб 10% гидроксидом калия, с последующим выпариванием в печи, при температуре 120°C. Затем стаканчик с пробой выдерживали в камере озоления при температуре 550 °C для обугливания образца. После пробу обрабатывали 1 см³ бидистиллированной водой и 0,5 см³ 10% раствором сернокислого цинка. Далее содержимое в стаканчике выпаривали и помещали в камеру озоления на 20 минут при температуре 550 °C. После минерализат растворяли в (10,00 $\pm$ 0,01) см³ бидистиллированной воде и использовали для анализа аликвоту, подготовленной пробы.

Перед началом работы на вольтамперметре проводилась проверка работы серебряных модифицированных электродов методом «введено-найдено»: если полученные результаты единичного анализа входят в интервал (0,030-0,050) мг/дм³, то электроды готовы к работе (рис.1).

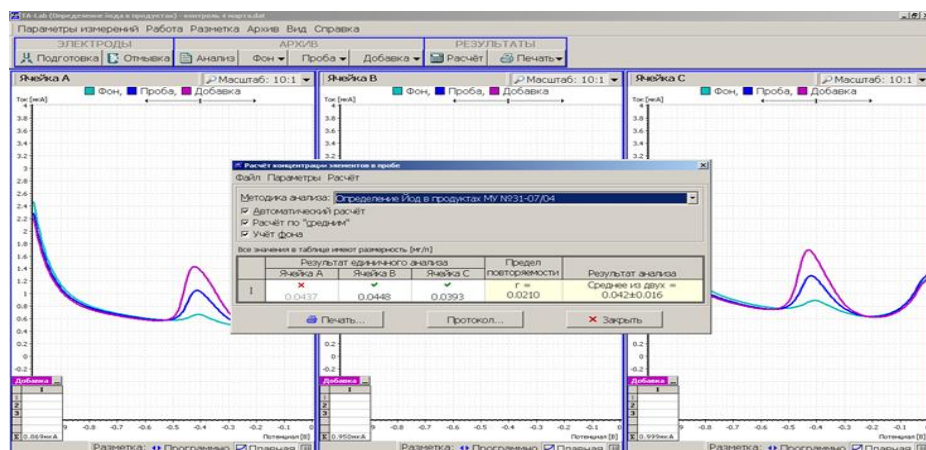


Рис. 1. Готовность электродов к работе

Для проведения анализа использовали аликвоту подготовленной пробы, объём аликвоты для анализа (0,2-2) мл.

Измерение йода в анализируемом образце, условно можно разделить на четыре этапа: измерение фона, измерение пробы, измерение пробы с добавкой и расчет. Перед регистрацией вольтамперограммы, на

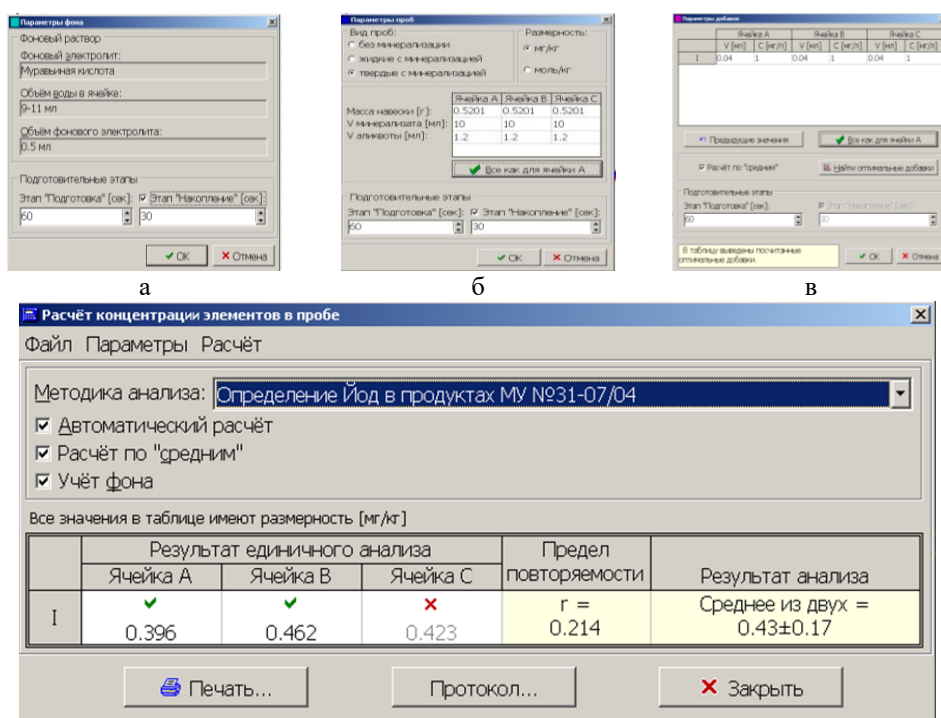


Рисунок 2. Таблица с данными: а-фон; б-проба; в-добавка; г-автоматический расчет анализируемой пробы (сельдь атлантическая)

каждом этапе на экране высвечивается таблица с данными для внесения в стаканчики, находящиеся в электрохимических ячейках (рис. 2)

В ходе выполнения измерений в трех ячейках анализатора одновременно получают три результата единичного анализа X_1 ; X_2 и X_3 , в условиях повторяемости (табл. 3). За результат анализа принимают среднее значение двух результатов единичного анализа, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости. В качестве окончательного результата указывают среднее арифметическое значение. Расчет производится автоматически, как показано на рисунке 2-г.

Таблица 3.

Характеристики погрешности и ее составляющих [5]

Диапазон измерения, мкг/кг	Повторяемость, r , %	Воспроизводимость, R , %	Правильность, %	Точность, δ , %
от 0,02 до 0,50 вкл.	18	22	± 15	± 46
от 0,50 до 2000 вкл.	14	18	± 12	± 37

Для оперативной оценки качества результатов анализа серии рабочих проб, проводили оперативный контроль погрешности с использованием метода добавок. В качестве пробы для контроля использовали образец молока с установленным содержанием йода. Процедура проводилась согласно методическим рекомендациям, и признана удовлетворительной.

Так как в титриметрической методике были изменены условия проведения анализа и использовалось оборудование, отличающееся от прописи методики, а также для подтверждения точности и достоверности реализуемых методик, была проведена процедура внутреннего контроля качества для сравнения получаемых при измерениях значений с контрольными пределами.

Для оценки показателей качества методики использовали метод с применением аттестованного образца (образца контроля).

При реализации процедуры внутреннего контроля было выполнено 20 серий измерений в двух параллелях в условиях воспроизводимости (в разные дни, с использованием разных наборов посуды). В результате проведенной процедуры установлены показатели качества результатов анализа и проведена проверка их соответствия показателям качества методик анализа (табл.4).

Таблица 4.

Показатели качества методики

Методика	Среднее квадратическое отклонение повторяемости, σ_r , %	Среднее квадратическое отклонение воспроизводимости, σ_R , %	Точность (границы, в которых находится относительная погрешность измерения с вероятностью $P=0,95$), $\pm\delta$, %	Расширенная неопределенность при коэффициенте охвата 2, U , %
[8]	11	13	11	15
[5]	5	5	11	12

Обсуждение результатов

Для проверки возможности сравнения титриметрического и вольтамперометрического методов определения йода в пищевых продуктах и продовольственном сырье было проведено исследование пищевых продуктов на определение йода по двум аттестованным методикам.

В процессе реализации метода титриметрического определения йода в пищевых продуктах [8] была проведена оптимизация методики. Использование средств измерений и вспомогательного оборудования с более высокими метрологическими и техническими характеристиками и усовершенствование условий пробоподготовки привело к улучшению качества результатов анализа, что и было подтверждено процедурой внутреннего контроля.

В результате проведенных анализов было достоверно установлено содержание йода в исследуемых образцах (табл.5).

Таблица 5.

Результаты определения йода методом титриметрии и методом ИВА

Наименование продукта	Содержание йода по МУК 4.1.1481-03, мг/кг	Содержание йода по МУ 31-07/04, мг/кг
Картофель	0,020±0,004	0,023±0,011
Молоко «Агуша»	0,16±0,022	0,17±0,08
Сельдь атлантическая	0,39±0,043	0,41±0,19

При сравнении результатов исследований двумя методами очевидно, что полученные значения обладают метрологической прослеживаемостью. Этот факт позволяет использовать обе методики для количественного определения йода в пищевых продуктах. При этом

важно отметить некоторые особенности представленных методик, которые отображены в табл.6.

Таблица 6.

Особенности определения йода разными методами [5;8]

Титриметрия [8]	Инверсионная вольтамперометрия [5]
Методологические принципы	
Прямое титрование йода раствором тиосульфата натрия. Конечная точка определяется визуально, индикатор – крахмал.	Электрохимическое осаждение йода на поверхности серебряного электрода с последующей инверсией и измерением тока. Использование серебряного электрода обеспечивает высокую чувствительность.
Диапазон измерений	
(10-450) мкг/кг	(0,02-2000) мкг/кг
Пробоподготовка	
Трудоемкая и длительная процедура пробоподготовки (более 1 дня). Большая масса навески (50,0 г). Адсорбция йода на фильтрах. Большой расход реактивов, наличие токсичных реактивов (серная кислота и бром)	Простая подготовка проб. Маленькая навеска. Минимальное количество и небольшой расход реактивов. Экспрессность (длительность анализа 3 часа).
Продолжение таблицы 6	
Титриметрия [8]	Инверсионная вольтамперометрия [5]
Проведение измерений	
При титровании: нестабильность тиосульфата (разлагается под действием CO ₂ , света) и очень низкая концентрация титранта. Субъективность определения конца титрования, так как фиксирование исчезновения окраски крахмал – йодного комплекса зависит от визуального восприятия	Особый контроль за чистотой посуды, для предотвращения контаминации проб. Перед анализом необходимо проводить отмывку стаканчиков и электродов и проводить проверку работы серебряных модифицированных электродов методом «введено – найдено»
Точность и воспроизводимость	
Точность – 11 % Воспроизводимость – 13 %	Точность – 11 % Воспроизводимость – 5%
Оборудование	
Высокая стоимость цифровой бюретки и печи микроволновой муфельной	Средняя стоимость вольтамперметра ТА-Lab и двухкамерной печи. Минимальное количество реактивов с маленьким расходом.
Применение	
Невозможность определения в обогащенных пищевых продуктах, БАД, лекарственных препаратах (где концентрация йода больше 450 мкг/кг)	Определение йода во всем спектре пищевой продукции, в т. ч. обогащенной, БАД и лекарственных веществах

Как видно из таблицы определение йода в пищевых продуктах титриметрическим методом [8] отличается простотой химической логики, но нуждается в большом количестве реактивов и дорогостоящем оборудовании. Кроме того, минусом данной методики является длительное время проведения анализа и невозможность использования этого метода в серийных измерениях. Также, при титровании требуется частая стандартизация раствора из-за возможного занижения концентрации титранта, к тому же при низких концентрациях йода слабая интенсивность окраски затрудняет точный момент окончания титрования.

Чтобы сократить возможные риски при проведении исследований титриметрической методикой [8] и улучшить показатели качества методики, рекомендуется:

1. Использовать микроволновую муфельную печь с точным регулятором температуры для контроля температуры озоления и сокращения времени пробоподготовки;
2. Для предотвращения улетучивания йода нужно тщательно гомогенизировать пробу и как следует перемешивать с углекислым калием (поташом) для равномерного контакта;
3. Использовать фарфоровые чашки с крышками, при проведении минерализации для минимизации потерь йода;
4. Бумажные фильтры перед использованием промывать бидистиллированной водой для снижения абсорбции йода на фильтрах;
5. Использовать цифровую бюретку с минимальным шагом для более точного титрования;

Метод инверсионной вольтамперометрии [5] демонстрирует превосходство по всем параметрам. Использование для анализа небольшого количества пробы, не вызывает трудностей при озолении и значительно сокращает время минерализации. Одновременно в автоматической печи можно проводить минерализацию 18 проб, что повышает удобство и эффективность процесса пробоподготовки. Данная методика не требует использования дорогостоящих реактивов. Во время регистрации вольтамперограммы легко идентифицировать пик йода, так как практически ничего не мешает его восстановлению. Используемый в анализаторе серебряный электрод прост и удобен в применении, так как поверхность электрода перед работой не обрабатывается. Наличие трех электрохимических ячеек позволяют одновременно анализировать три пробы или получать три результата одной пробы в условиях повторяемости. Стабилизированная вибрация рабочих электродов при проведении измерений повышает чувствительность и улучшает воспроизводимость аналитических сигналов в анализаторе. Большим

плюсом вольтамперометрического анализатора является автоматический расчет результатов измерений с учетом метрологических характеристик метода.

Заключение

Сравнительное исследование двух аттестованных методик количественного определения йода в пищевой продукции и продовольственном сырье титриметрическим и вольтамперометрическим методами позволяет сделать следующие выводы:

1. Обе методики могут использоваться для количественного определения йода в пищевой продукции.
2. Метод инверсионной вольтамперометрии более предпочтителен так как является экспрессным, более точным и удобным для использования в рутинной работе пищевых лабораторий.

Список литературы

1. Приказ от 19.07.2007 N 224 (ред. от 16.11.2018). О санитарно-эпидемиологических экспертизах, обследованиях, исследованиях, испытаниях и токсикологических, гигиенических и иных видах оценок: зарегистрировано в Минюсте России 20.07.2007 N 9866. // Бюллетень нормативных актов федеральных органов исполнительной власти, N 31, 30.07.2007.
2. МУК 4.1.1187—03. Вольтамперометрическое определение йода в пищевых продуктах: изд. офиц.— М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2003. -23 с.
3. МУК 4.1.1481-03. Определение массовой концентрации йода в пищевых продуктах, продовольственном сырье, пищевых и биологически-активных добавках вольтамперометрическим методом: изд. офиц.— М.: Федеральный центр Госсанэпиднадзора Минздрава России, 2003. -42 с.
4. ГОСТ 31660-2012. Продукты пищевые. Инверсионно-вольтамперометрический метод определения массовой концентрации йода: изд. офиц. М.: Стандартинформ, 2012. -20 с.
5. МУ 31-07/04. Количественный химический анализ проб пищевых продуктов, продовольственного сырья, кормов и продуктов их переработки, лекарственных препаратов, витаминов, БАД, биологических объектов. Методика выполнения измерений массовых концентраций йода методом инверсионной вольтамперометрии на анализаторах типа ТА. Номер в федеральном реестре ФР.1.31.2004.01166: свидетельство об аттестации методики анализа от 11 июня 2004 г.
6. ГОСТ ISO 20647-2018. Смеси, адаптированные для искусственного вскармливания детей раннего возраста и смеси для энтерального питания взрослых. Определение общего йода. Метод масс-

- спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС): изд. офиц.— М.: Стандартинформ, 2018. -20 с.
7. ГОСТ EN 15111-2015. Продукты пищевые. Определение следовых элементов. Метод определения йода методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS): изд. офиц.— М.: Стандартинформ, 2016. -14 с.
 8. МУК 4.1.1481-03. Определение массовой доли йода в пищевых продуктах и сырье титриметрическим методом – М.: Минздрав России, 2003.
 9. ГОСТ Р 51575-2000. Соль поваренная пищевая йодированная. Методы определения йода и тиосульфата натрия: изд. офиц.— М.: ИПК Издательство стандартов, 2000 год
 10. ГОСТ 25832-89. Изделия хлебобулочные диетические. Технические условия: изд. офиц./ Издание (декабрь 2008 г.) с Изменением N 1, утвержденным в феврале 1992 г. (ИУС 5-92) - М.: ИПК Издательство стандартов, 2000 год

Об авторах:

ТИТОВА Татьяна Владимировна – магистр химико-технологического факультета, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170002, г. Тверь, Садовый пер., д. 35); e-mail: tvtitova@edu.tversu.ru

ФЕОФАНОВА Мариана Александровна – кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической и аналитической химии, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170002, г. Тверь, Садовый пер., д. 35); e-mail: Feofanova.MA@tversu.ru

**COMPARATIVE ANALYSIS OF TITRIMETRIC AND
VOLTAMMETRIC TECHNIQUES FOR DETERMINATION OF
IODINE IN FOOD PRODUCTS AND FOOD RAW MATERIALS**

T.V. Titova, M.A. Feofanova

Tver State University, Tver

The results of comparative analysis of methods for quantitative determination of iodine in food products and food raw materials by titrimetry and inversion voltammetry methods are presented, their advantages and disadvantages are revealed. The procedure of internal quality control of the analysis results with determination of accuracy, correctness and precision indicators was carried out. In the process of work the optimal conditions for the determination of iodine by titrimetry method were selected.

Keywords: *iodine, titrimetry, inversion voltammetry*

Дата поступления в редакцию: 23.06.2025.

Дата принятия в печать: 27.06.2025.