

WŁODZIMIERZ RZESZUTKO, ANNA APOLA

SPEKTROFOTOMETRYCZNE OZNACZANIE JONÓW JODKOWYCH
W REAKCJI Z CHLORAMINĄ T ORAZ BrO_3^- Z Br^- Z WYKORZYSTANIEM
EFEKTU WZMOCNIENIA

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF IODIDE IONS IN REACTION
WITH CHLORAMINE T AND BROMATE AND BROMIDE IONS USING
AMPLIFICATION PROCEDURE

Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej *Collegium Medicum*
Uniwersytetu Jagiellońskiego
30-688 Kraków, ul. Medyczna 9
Kierownik: prof. dr hab. W. Rzeszutko

Przedstawiono metodę oznaczania jonów jodkowych z wykorzystaniem reakcji z chloraminą T. Opracowano sposób ilościowego oznaczania małych zawartości jonów jodkowych z wykorzystaniem reakcji amplifikacji przy zastosowaniu bromu wydzielonego z układu bromian (V) – bromek.

W Polsce istnieje wymóg kontroli zawartości jonów jodkowych w będących w sprzedaży jodowanych solach kuchennych różnych producentów. Zgodnie z PN-80/C-84081-35, stosowana jest metoda polegająca na utlenieniu jonów jodkowych bromem i spektrofotometrycznym oznaczeniu wydzielonego jodu [1]. Toksyczność bromu i innych odczynników (fenol) wykorzystywanych w przeprowadzonym oznaczeniu skłoniły nas do opracowania nowych metod z zastosowaniem nietoksycznych odczynników. Poprzednio opracowano metodę, w której wykorzystywano reakcję utlenienia jonów jodkowych przy pomocy jonów miedzi (II), następnie jod ekstrahowano do warstwy chloroformowej i oznaczano metodą spektrofotometryczną [2].

Aktualnie opracowano metodę z zastosowaniem chloraminy T, do utlenienia jonów jodkowych. Przeprowadzono reakcję utlenienia jonów jodkowych przy pomocy roztworu chloraminy T w środowisku kwaśnym. Następnie wydzielony jod ekstrahowano do warstwy chloroformowej i oznaczano spektrofotometrycznie wykorzystując, podobnie jak w poprzednio opracowanej metodzie, fakt rozpuszczania się jodu w chloroformie z efektem barwnym.

Podjęto również próby zastosowania reakcji z efektem wzmocnienia, które są stosowane najczęściej do oznaczania niskich stężeń. W obowiązującej normie stosuje się wzmocnienie polegające na utlenianiu jonów jodkowych wolnym bromem do jodanu (V), który następnie w reakcji z dodanymi jonami jodkowymi wydziela jod. Daje to efekt sześciokrotnego wzmocnienia w stosunku do jodków zawartych w próbce pierwotnej. W niniejszej pracy wyeliminowano bezpośrednie użycie bromu otrzymując go w reakcji bromianu (V) potasu z bromkiem potasu.

MATERIAŁ I METODY

Jako materiał do badań stosowano artykuły spożywcze lub lecznicze ogólnie dostępne na rynku. Zestawienie badanych próbek produktów podano w tabeli I.

METODA Z WYKORZYSTANIEM CHLORAMINY T

Zasada metody

Metoda oznaczania zawartości jonów jodkowych w badanych preparatach polega na utlenieniu jonów I⁻ do wolnego jodu, wyekstrahowaniu jodu do warstwy chloroformowej i pomiarach absorbancji roztworu chloroformowego. Ze względu na fakt iż chloramina T może utleniać jony I⁻ do jonów IO₃⁶⁻ podczas badań wstępnych ustalono warunki ilościowego przebiegu reakcji jonów I⁻ z chloraminą T. Określono stężenie roztworu chloraminy T oraz optymalną ilość chloraminy T w stosunku do zawartości jodku potasu, a także ilość kwasu siarkowego (VI) potrzebną do ilościowego przebiegu reakcji jonów jodkowych z chloraminą T.

Odczynniki i roztwory

1) Jodek potasu cz.d.a. (POCh – Gliwice) roztwór o stężeniu 0,2 mg I/ml), 2) Chlorek sodu cz.d.a. (POCh – Gliwice) roztwór o stężeniu 30 g/100 ml), 3) Chloramina T cz.d.a. (POCh – Gliwice) roztwór o stężeniu 0,005 mol/dm³), 4) Kwas siarkowy (VI) (POCh – Gliwice) roztwór o stężeniu 0,1 mol/dm³), 5) Chloroform cz.d.a. (POCh – Gliwice).

Aparatura

– spektrofotometr Cary 100 firmy Varian

Sporządzenie krzywej wzorcowej

Do pięciu rozdzielaczy o pojemności 50 ml odmierzyć kolejno 0,0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 ml roztworu wzorcowego jodku potasu (0,2 mgI⁻ w 1 ml), dodać do każdej po 20,0 ml roztworu NaCl o stężeniu 30 g w 100 ml oraz odpowiednio 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 ml roztworu chloraminy T o stężeniu 0,005 mol/dm³, a na końcu po 5,0 ml roztworu kwasu siarkowego (VI) o stężeniu 0,1 mol/dm³ oraz 10,0 ml chloroformu. Zawartość wytrząsać w ciągu 10 minut. Następnie zmierzyć absorbancję zabarwionej warstwy chloroformowej przy długości fali $\lambda = 510$ nm w kuwetach o grubości 1 cm. Jako próbę odniesienia zastosować chloroform.

Wykonanie oznaczenia

Przygotować roztwory robocze w następujący sposób, odważyć dokładnie około 150 g badanej próbki soli i rozpuścić w wodzie destylowanej w kolbie miarowej o pojemności 500 ml (w przypadku preparatu Emphysal należy odmierzyć 1,0 ml preparatu i rozcieńczyć wodą destylowaną w kolbie miarowej o pojemności 100 ml). Następnie przygotowano próbki wg czterech przepisów:

1. Dla roztworów soli: Wieliczka, Paksol, Kłodawa, Janikowska
25,0 ml roztworu soli (150 g soli/500 ml roztworu)
0,2 ml chloraminy T (0,005 mol/dm³)
5,0 ml H₂SO₄ (0,1 mol/dm³)
10,0 ml chloroformu
2. Dla roztworu Emphysalu
4,0 ml roztworu Emphysalu (1,0 ml preparatu/100 ml roztworu)
20,0 ml wody destylowanej
0,6 ml chloraminy T (0,005 mol/dm³)
5,0 ml H₂SO₄ (0,1 mol/dm³)
10,0 ml chloroformu

3. Dla roztworu soli Ustroń 2,5 ml roztworu soli (150 g soli /500 ml roztworu) 20,0 ml wody destylowanej 0,7 ml chloraminy T ($0,005 \text{ mol/dm}^3$) 5,0 ml H_2SO_4 ($0,1 \text{ mol/dm}^3$) 10,0 ml chloroformu
4. Dla roztworów soli: Bochnia, Iwonicz 5,0 ml roztworu soli ((150 g soli/500 ml roztworu) 20,0 ml wody destylowanej 0,5 ml chloraminy T ($0,005 \text{ mol/dm}^3$) 5,0 ml H_2SO_4 ($0,1 \text{ mol/dm}^3$) 10,0 ml chloroformu.

Próby wytrząsać w ciągu 10 minut i mierzyć absorbancję warstwy chloroformowej przy długości fali $\lambda = 510 \text{ nm}$, wobec chloroformu jako odnośnika, w kuwetach o grubości 1 cm.

Uzyskane wyniki badań przedstawiono w tabeli II.

METODA Z ZASTOSOWANIEM REAKCJI BrO_3^- Z Br^- Z EFEKTEM WZMOCNIENIA

Zasada metody

Metoda oznaczania zawartości jonów I^- w badanych preparatach polega na utlenieniu jonów jodkowych do wolnego jodu przy pomocy bromu wydzielonego w reakcji BrO_3^- z Br^- z efektem wzmocnienia. Nadmiar bromu wydzielony w reakcji BrO_3^- z Br^- wiązany jest przez bromowanie kwasu cytrynowego. Wydzielony IO_3^- reaguje z jonami I^- utleniając je do wolnego jodu, który jest ekstrahowany do chloroformu. Mierzy się absorbancję chloroformowego roztworu jodu.

Odczynniki i roztwory

1) Jodek potasu cz.d.a. (POCh – Gliwice) roztwór o stężeniu $0,2 \text{ mg I/ml}$ oraz roztwór o stężeniu $1,0 \text{ mg I/1 ml}$, 2) Chlorek sodu cz.d.a. (POCh – Gliwice) roztwór o stężeniu 30 g/100 ml , 3) Kwas siarkowy (VI) (POCh – Gliwice) roztwór o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$, 4) Chloroform cz.d.a. (POCh – Gliwice), 5) Bromian (V) potasu cz.d.a. (POCh – Gliwice) roztwór o stężeniu $0,2 \text{ mol/dm}^3$, 6) Bromek potasu cz.d.a. (POCh – Gliwice) roztwór o stężeniu $0,2 \text{ mol/dm}^3$, 7) Kwas cytrynowy cz.d.a. (POCh – Gliwice) roztwór o stężeniu $1,0 \text{ ml/dm}^3$.

Aparatura

– spektrofotometr Cary 100 firmy Varian

Sporządzenie krzywej wzorcowej

Do pięciu zlewek o pojemności 40 ml odmierzyć kolejno 0,0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 ml roztworu wzorcowego KI ($0,2 \text{ mg I}^-$ w 1 ml), dodać 20,0 ml roztworu NaCl (30 g w 100 ml), 12,0 ml H_2SO_4 ($0,1 \text{ mol/dm}^3$), 2,6 ml roztworu KBr ($0,2 \text{ mol/dm}^3$) oraz 5,2 ml roztworu KBrO_3 ($0,017 \text{ mol/dm}^3$). Przygotowane próby odstawić na 15 minut, a następnie dodać 55 kropli roztworu kwasu cytrynowego o stężeniu $1,0 \text{ mol/dm}^3$ i utrzymywać przez 10 minut w stanie wrzenia. Po ochłodzeniu, próbki przenieść do rozdzielacza, dodać 5,0 ml roztworu KI ($1,0 \text{ mg I}^-$ w 1,0 ml). Wydzielony jod ekstrahować przy pomocy 20,0 ml chloroformu wytrząsając w ciągu 10 minut.

Następnie zmierzyć absorbancję warstwy chloroformowej wobec chloroformu jako odnośnika w kuwetach o grubości 1 cm przy długości fali $\lambda = 510 \text{ nm}$.

Wykonanie oznaczenia

Przygotować roztwory robocze w następujący sposób, odważyć dokładnie około 150 g badanej próbki soli i rozpuścić w wodzie destylowanej w kolbie miarowej o pojemności 500 ml (w przypadku preparatu Emphysal należy odmierzyć 1,0 ml preparatu i rozcieńczyć wodą destylowaną w kolbie miarowej o pojemności 100 ml).

Następnie przygotować próbki wg czterech przepisów:

1. Dla roztworów soli: Wieliczka, Paksol, Kłodawa, Janikowska
25,0 ml roztworu soli (150 g soli /500 ml roztworu)
2,6 ml KBr ($0,2 \text{ mol/dm}^3$)
12,0 ml H_2SO_4 ($0,1 \text{ mol/dm}^3$)

- 5,2 ml KBrO_3 ($0,017 \text{ mol/dm}^3$).
2. Dla roztworu Emphysalu
4,0 ml roztworu Emphysalu (1,0 ml preparatu/100 ml roztworu)
21,0 ml wody destylowanej
2,6 ml KBr ($0,2 \text{ mol/dm}^3$)
12,0 ml H_2SO_4 ($0,1 \text{ mol/dm}^3$)
5,2 ml KBrO_3 ($0,017 \text{ mol/dm}^3$)
 3. Dla roztworu soli Ustroń
2,5 ml roztworu soli ((150 g soli/500 ml roztworu)
22,5 ml wody destylowanej
2,6 ml KBr ($0,2 \text{ mol/dm}^3$)
12,0 ml H_2SO_4 ($0,1 \text{ mol/dm}^3$)
5,2 ml KBrO_3 ($0,017 \text{ mol/dm}^3$)
 4. Dla roztworów soli: Bochnia, Iwonicz
5,0 ml roztworu soli (150 g soli/500 ml roztworu)
20,0 ml wody destylowanej 2,6 ml KBr ($0,2 \text{ mol/dm}^3$)
12,0 ml H_2SO_4 ($0,1 \text{ mol/dm}^3$)
5,2 ml KBrO_3 ($0,017 \text{ mol/dm}^3$)

Przygotowane próby odstawić na 15 minut, a następnie dodać 55 kropli roztworu kwasu cytrynowego o stężeniu $1,0 \text{ mol/dm}^3$ i utrzymywać przez 10 minut w stanie wrzenia. Po ochłodzeniu, próbki przenieść do rozdzielacza, dodać 5,0 ml roztworu KI ($1,0 \text{ mg I}$ w $1,0 \text{ ml}$). Wydzielony jod ekstrahować przy pomocy $20,0 \text{ ml}$ chloroformu, wytrząsając w ciągu 10 minut.

Następnie zmierzyć absorbancję warstwy chloroformowej przy długości fali $\lambda = 510 \text{ nm}$, wobec chloroformu jako odnośnika, w kuwetach o grubości 1 cm .

Uzyskane wyniki badań przedstawiono w tabeli III.

Wielokrotna amplifikacja

Wykorzystano metodę wielokrotnej amplifikacji przy oznaczaniu jonów jodkowych w soli iwonickiej, gdyż w poprzednich metodach oznaczane zawartości znacząco odbiegały od deklarowanych (były dużo niższe).

Sporządzenie krzywej wzorcowej

Do pięciu zlewek o pojemności 40 ml odmierzyć kolejno $0,0$; $1,0$; $2,0$; $3,0$; $4,0 \text{ ml}$ roztworu wzorcowego KI ($0,2 \text{ mgI}$ w 1 ml), dodać $20,0 \text{ ml}$ roztworu NaCl (30 g w 100 ml), $12,0 \text{ ml}$ H_2SO_4 ($0,1 \text{ mol/dm}^3$), $2,6 \text{ ml}$ roztworu KBr ($0,2 \text{ mol/dm}^3$) oraz $5,2 \text{ ml}$ roztworu KBrO_3 ($0,017 \text{ mol/dm}^3$). Przygotowane próby odstawić na 15 minut, a następnie dodać 55 kropli roztworu kwasu cytrynowego o stężeniu $1,0 \text{ mol/dm}^3$ i utrzymywać przez 10 minut w stanie wrzenia. Po ochłodzeniu, próbki przenieść do rozdzielaczy, dodać $5,0 \text{ ml}$ roztworu KI ($1,0 \text{ mg I}$ w $1,0 \text{ ml}$). Wydzielony jod ekstrahować przy pomocy $20,0 \text{ ml}$ chloroformu wytrząsając w ciągu 10 minut.

Roztwory jodu w chloroformie przenieść do innych rozdzielaczy, a następnie dodać roztwór utleniacza ($20,0 \text{ ml}$ roztworu NaCl (30 g/100 ml), $12,0 \text{ ml}$ H_2SO_4 ($0,1 \text{ mol/l}$), $2,6 \text{ ml}$ roztworu KBr ($0,2 \text{ mol/l}$), $5,2 \text{ ml}$ roztworu KBrO_3 ($0,017 \text{ mol/l}$)), roztwory wytrząsając. Warstwa chloroformowa zabarwia się na żółto od wydzielonego bromu, równocześnie jod ulega utlenieniu do jodanu (V). Warstwę chloroformową zawierającą nadmiar bromu odrzucić, przeprowadzić dodatkową ekstrakcję przy pomocy $5,0 \text{ ml}$ chloroformu i tę porcję również odrzucić.

Warstwę wodną przenieść do zlewki, a następnie dodać 55 kropli roztworu kwasu cytrynowego o stężeniu 1 mol/l i ogrzewać przez 10 minut, następnie ochłodzić i dodać $10,0 \text{ ml}$ roztworu KI (5 mgI/1 ml) oraz $20,0 \text{ ml}$ chloroformu i wytrząsać w ciągu 10 minut.

Mierzyć absorbancję warstwy chloroformowej wobec chloroformu jako odnośnika w kuwetach o grubości 1 cm przy długości fali $\lambda = 510 \text{ nm}$.

Wykonanie oznaczenia

Przygotować próbkę zawierającą: 5,0 ml roztworu soli Iwonicz (150 g/500 ml roztworu), 20,0 ml wody destylowanej, 2,6 ml KBr (0,2 mol/dm³), 12,0 ml H₂SO₄ (0,1 mol/dm³), 5,2 ml KBrO₃ (0,017 mol/dm³). Próbkę odstawić na 15 minut i równocześnie przygotować roztwór utleniacza do ponownego utlenienia wydzielonego jodu o składzie: 20,0 ml roztworu NaCl (30 g/100 ml), 12,0 ml H₂SO₄ (0,1 mol/l), 2,6 ml roztworu KBr (0,2 mol/l), 5,2 ml roztworu KBrO₃ (0,017 mol/l).

Do próbki właściwej dodać 55 kropli roztworu kwasu cytrynowego i utrzymywać przez 10 minut w stanie wrzenia. Po ochłodzeniu próbkę przenieść do rozdzielacza, dodać 5,0 ml roztworu KI (1,0 mg I⁻/1,0 ml). Wydzielony jod ekstrahować 25,0 ml chloroformu porcjami 20,0 ml i 5,0 ml, każdorazowo wytrząsając w ciągu 10 minut. Roztwór jodu w chloroformie przenieść do drugiego rozdzielacza, a następnie dodać roztwór utleniacza, roztwory wytrząsając. Warstwa chloroformowa zabarwia się na żółto od wydzielonego bromu, równocześnie jod ulega utlenieniu do jodanu (V). Warstwę chloroformową zawierającą nadmiar bromu odrzucić, przeprowadzić dodatkową ekstrakcję przy pomocy 5,0 ml chloroformu i tę porcję również odrzucić. Warstwę wodną przenieść do zlewki, a następnie dodać 55 kropli roztworu kwasu cytrynowego o stężeniu 1 mol/l i ogrzewać przez 10 minut, następnie ochłodzić i dodać 10,0 ml roztworu KI (5 mgI⁻/1 ml) oraz 20,0 ml chloroformu i wytrząsać w ciągu 10 minut.

Mierzyć absorbancję warstwy chloroformowej wobec chloroformu jako odnośnika w kuwetach o grubości 1 cm przy długości fali $\lambda = 510$ nm.

Uzyskane wyniki badań przedstawiono w tabeli IV.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Z uzyskanych danych wynika, że najlepsze statystycznie wyniki uzyskano w metodzie amplifikacji z układem bromian (V)/bromek. Metoda z użyciem chloraminy T bez efektu wzmocnienia także daje zadowalające rezultaty. Zawartość jonów jodkowych odbiega istotnie od wartości deklarowanej w metodzie z chloraminą T w przypadku soli wielickiej (oznaczono zaledwie 48,9 % wartości deklarowanej), inne dały wyniki zgodne z deklaracją producenta, natomiast w Emphysalu stwierdzono o 90,6 % przekrozoną deklarowaną zawartość.

W przypadku metody z wykorzystaniem układu bromian (V)/bromek oznaczone zawartości jonów jodkowych generalnie przekroczyły wartości deklarowane poza solą iwoniczą (oznaczono 67,7 % wartości deklarowanej). Dopuszczalne przekroczenie normy to $\pm 30\%$.

WNIOSKI

1. Opracowane metody oznaczania zawartości jonów jodkowych w analizowanych preparatach dają dobre wyniki w przypadku nawet śladowych ilości jonów jodkowych. Oznaczenia te omijają konieczność zastosowania toksycznego bromu.

2. Stwierdzono, że pojedyncza amplifikacja zwiększa absorbancję (dla tej samej ilości wyjściowej) około 1,5 – krotnie.

3. Stwierdzone odchylenie wartości deklarowanej przez producentów od oznaczonych występowały również przy zastosowaniu metod opracowanych przez innych autorów i było przedmiotem dociekań ich przyczyn.

W. Rzeszutko, A. Apola

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF IODIDE IONS IN REACTION
WITH CHLORAMINE T AND BROMATE AND BROMIDE IONS USING
AMPLIFICATION PROCEDURE

Summary

A method for the determination of iodide ions in reaction with chloramine T is presented. There has been developed a method for the quantitative determination of small content of iodide ions making use of amplification reaction with bromine reduced from bromate (V) – bromide system.

PIŚMIENNICTWO

1. PN-80/C-84081/35: Sól (Chlorek sodowy). Oznaczenie jodku potasowego metodą fotokolorymetryczną.
2. *Rzeszutko W., Stolarczyk M., Apola A.*: Oznaczenie jonów jodkowych w solach kuchennych i preparatach leczniczych metodą woltamperometryczną i spektrofotometryczną. *Roczn. PZH* 1999, 50, 139.
3. *Andrzejewska E., Gajda J., Rokicka B.*: Ocena zawartości jodku potasowego w krajowej soli spożywczej, *Roczn. PZH* 1993, 44, 296.
4. *Andrzejewska E., Rokicka B., Gajda J., Jarecka J., Oraczewska A., Karłowski K.*: Ocena prawidłowości jodowania krajowej soli spożywczej, *Roczn. PZH* 1996, 47, 395.
5. *Drobnik M., Latour T.*: Oznaczenie jodków w solach – walidacja metod, *Roczn. PZH* 1998, 49, 169.

Otrzymano: 2001.02.02