

MICHAŁ DROBNIK

**BADANIE PRZYDATNOŚCI METODY POTENCJOMETRII
BEZPOŚREDNIEJ Z UŻYCIEM ELEKTRODY JONOSELEKTYWNEJ DO
OZNACZANIA ZAWARTOŚCI JODKÓW W SPOŻYWCZEJ SOLI
JODOWANEJ**

**SUITABILITY OF THE DIRECT POTENTIOMETRIC METHOD WITH AN
ION-SELECTIVE ELECTRODE FOR DETERMINATION OF IODIDE IONS IN
IODISED TABLE SALT**

Zakład Tworzyw Uzdrawiskowych
Państwowy Zakład Higieny
60-821 Poznań, ul. Słowackiego 8/10
Kierownik: dr *T. Latour*

Badano możliwości zastosowania metody potencjometrycznej do oznaczania mikroilości jodków w spożywczej soli jodowanej i oceniono wpływ stężenia soli w roztworach na dokładność pomiaru.

WSTĘP

Jod jest mikroelementem niezbędnym dla organizmu człowieka, a głównym jego źródłem jest żywność oraz woda do picia.

Na początku lat 90-tych, w ramach podjętych badań [3], stwierdzono, że Polska jest obszarem umiarkowanego niedoboru jodu. Podstawę profilaktyki jodowej w kraju, stanowi stosowanie soli spożywczej jodowanej [9, 10]. Zaletą tej metody zapobiegania niedoborom jodu jest powszechność spożywania soli, znana wielkość i źródła jej spożycia [2, 11, 12].

W pracy [1] dotyczącej oceny prawidłowości jodowania soli spożywczej i jej dystrybucji w Polsce, *Andrzejewska* i wsp. stwierdzają, że poziom jonu jodkowego w soli jodowanej, w większości badanych prób był niższy od deklarowanego na opakowaniu. Podkreślają również, że taki stan rzeczy może być wynikiem nierównomiernego rozprowadzenia jodku potasowego w soli lub jego utlenienia i sublimacji wskutek stosowania nieodpowiednich opakowań lub niewłaściwych warunków transportu i przechowywania soli.

Przedstawione powyżej fakty wskazują na konieczność dysponowania prostą i szybką, a przy tym dokładną metodą analityczną pozwalającą na określenie zawartości KJ w soli kuchennej, przede wszystkim w trakcie procesu jodowania soli, a tym samym stabilizację poziomu jodków w soli w obrocie handlowym.

Mimo istnienia wielu metod chemicznych i instrumentalnych oznaczania jodków [13], ich ilościowe oznaczanie w solach przedstawia szereg trudności ze względu na

poziom stężenia tego jonu oraz współobecność interferujących składników jakimi są występujące w nadmiarze inne chlorowce (Cl^- , Br^-).

Na rynku dostępna jest jonoselektywna elektroda jodkowa typu EJ-01 firmy Hydromet. W podanej przez producenta instrukcji użytkowania elektrody, zawarta jest informacja, że elektroda ta może być przydatna do oznaczeń J w solankach – nie podano jednak przy jakim stosunku wzajemnym innych chlorowców może być ona wykorzystana. Stosowanie podobnego typu elektrody jodkowej [5] możliwe jest tylko dla roztworów, w których nadmiar chlorków, bromków, fluorków nie przekracza 1000-krotnej zawartości jodków.

Celem wykonanych badań było stwierdzenie czy jonoselektywna elektroda EJ-01 może być zastosowana do kontroli procesu jodowania soli. Niniejsza praca jest uzupełnieniem przeprowadzonych wcześniej badań własnych [4], dotyczących oznaczania jodków w solach jodkowo-bromkowych.

MATERIAŁ I METODYKA

Materiały do badań stanowiły:

1. Sól spożywcza jodowana produkowana w Kopalni Soli Kłodawa. Zawartość jodków deklarowana przez producenta: 30 ± 10 mg KJ/kg soli, 2. Chlorek sodowy cz.d.a. (POCh-Gliwice), 3. Jodek potasowy cz.d.a. (POCh-Gliwice).

Pomiaru zmian siły elektromotorycznej elektrody jodkowej jako wskaźnika zmian stężenia jodków, dokonano w wodnych roztworach wzorcowych KJ oraz przygotowanych na roztworach NaCl, o następujących stężeniach chlorku sodowego: 1, 3, 5, 10, 15, 20 i 30% wag/obj. Badania obejmowały zakres stężeń $1 \times 10^{-3} : 0,5 \times 10^{-7}$ mol J/l. Ponadto poddano analizie roztworu soli kamiennej jodowanej z Kopalni Soli Kłodawa. Jako stabilizator siły jonowej próbki zastosowano roztwór 5M NaNO_3 w ilości $2 \text{ cm}^3/100 \text{ cm}^3$ próbki.

W przeprowadzonych badaniach zastosowano mikrokomputerowy pH-metr/jonometr CI-316 prod. Elmetron oraz elektrody firmy Hydromet:

- jonoselektywną – jodkową typu EJ-01 (stałomembranowa, polikrystaliczna);
- porównawczą – chlorosrebrową typu RL-100 z podwójnym łącznikiem, w której elektrolit wewnętrzny stanowił nasycony roztwór KCl.

Przystosowując elektrodę odniesienia do współpracy z elektrodą jodkową, jako elektrolit pośredni zastosowano roztwór 1,0 M KNO_3 . Korzystano również z elektrody pH-metrycznej typu ESAgP-301W (prod. Eurosensory) oraz czujnika temperatury PR-100AM1 (prod. Elmetron).

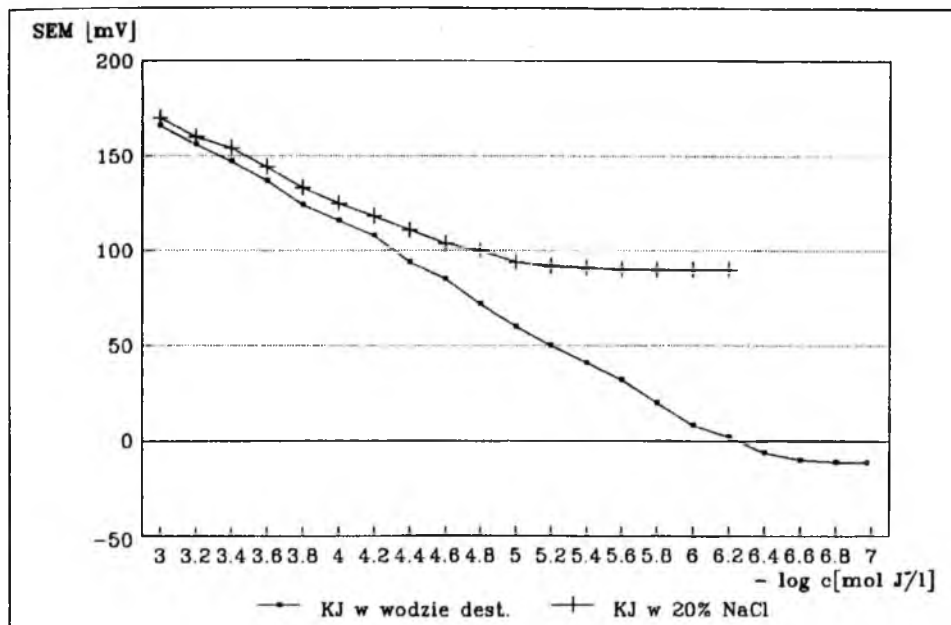
Dla zapewnienia prawidłowości przeprowadzonych oznaczeń, badania wykonywano w warunkach izotermicznych – w temp. 22°C , kontrolując wartość pH i natężenie mieszania roztworu.

Wyniki pomiarów poddano analizie matematycznej obliczając wartości średnie, odchylenia standardowe i współczynniki zmienności.

WYNIKI I OMÓWIENIE

Na podstawie uzyskanych wyników badań określono charakterystykę badanej elektrody jodkowej. Sporządzając krzywe wzorcowania elektrody, odkładano na osie rzędnych odczytane w roztworach wzorcowych KJ wartości potencjału elektrody (w mV) a na osi odciętych w skali logarytmicznej odpowiadające im stężenia jonu J (w mol/l). Wykres reagowania elektrody EJ-01 dla wodnego roztworu wzorcowego KJ oraz roztworu KJ w 20%¹⁾ (m/v) NaCl przedstawiono na rycinie 1.

1) stężenie NaCl stosowane przy oznaczeniach J w solach.



Ryc. 1. Charakterystyka elektrody jodkowej typu EJ-01 względem nasyconej elektrody chlorosrebrowej z mostkiem elektrolitycznym typu RL-100, w roztworach wzorcowych.
The characteristic of the EJ-01 iodide electrode with respect to the saturated Cl/Ag electrode with an electrolytic bridge, type RL-100, in standard solutions.

Na podstawie charakterystyki elektrody wyznaczono jej zakres pomiarowy oraz czułość, którą określa nachylenie krzywej odpowiadające 10-krotnej zmianie stężenia oznaczanego jonu.

Przy pomiarach SEM w roztworach wodnych KJ, dolna granica wykrywalności wynosiła 1×10^{-7} mol J/l (przy współczynniku zmienności mieszczącym się w przedziale 2,6%–3,6%), przedział oznaczalności przy współ. zmienności 1,3%–2,7% wynosił 1×10^{-3} – 1×10^{-6} mol J/l. Dla stężeń 1×10^{-3} – $0,5 \times 10^{-4}$ mol J/l średni odzysk analitu wynosił 94% (przy średnim współ. zmienności 1,54%), a w zakresie $0,5 \times 10^{-4}$ – $0,8 \times 10^{-5}$ średni odzysk wynosił już tylko 81,4% (przy średnim współ. zmienności 2,64%). W przedstawionych zakresach stężeń czułość elektrody uzyskała typową wartość (opisaną równaniem *Nernsta*) dla elektrody reagującej na jony jednowartościowe w temp. 22°C, wynoszącą 57–58 mV/dekadę zmiany stężenia jonu [4]. Natomiast w przypadku roztworu KJ na 20% NaCl stężenie równe 1×10^{-5} mol J/l stanowi dolną granicę wykrywalności. Czułość elektrody w tych roztworach w zakresie stężeń $0,2 \times 10^{-4}$ – $0,2 \times 10^{-3}$ mol J/l spadła do wartości 39–40 mV/dekadę zmiany stężenia J, tzn. obniżyła się o 33,4%.

Krzywe reagowania elektrody w pozostałych badanych roztworach KF, przygotowanych na roztworze NaCl o różnym stężeniu chlorku sodowego (oprócz 30%), mieściły się między krzywymi przedstawionymi na rycinie 1. Należy przy tym zaznaczyć wyraźnie

niekorzystny wpływ wzrostu stężenia chlorku sokowego na czułość oraz zakres pomiarowy tej elektrody.

Z uwagi na to, że potencjał elektrody jonoselektywnej membranowej zależy nie tylko od stężenia jonu oznaczanego, lecz także od stężenia innych jonów obecnych w roztworze [7, 8, 10], oszacowano w przybliżeniu wielkość zakłóceń wynikających z obecności w próbce jonu chlorkowego. Wykorzystano przy tym znajomość podanej przez producenta elektrody, wartości współczynnika selektywności tej elektrody dla poszczególnych jonów zakłócających jej reagowanie oraz zależność *Nikolskiego* [3].

Błąd procentowy pomiaru wynikający z wpływu stężenia jonu chlorkowego na stężenie jonu jodkowego, przy określonym potencjometrycznym współczynniku selektywności elektrody zestawiono w tabeli I. W tabeli tej podano również występujące w analizowanych próbach wzorcowych stosunku stężenia jonów Cl⁻ do J⁻ (wartości zamieszczone są w nawiasach).

Tabela I. Błąd procentowy pomiaru SEM wynikający z wartości współczynnika selektywności elektrody EJ-01 względem jonów chlorkowych oraz stosunku stężeń Cl⁻/J⁻

The error in SEM measurement in percent caused by the value of the selectivity coefficient of the electrode with respect to Cl⁻ ions and the ratio of Cl⁻/J⁻ concentrations

Stężenie J- x 10 ⁻⁴ mol/l	ROZTWÓR CHLORKU SODOWEGO w % [m/v]							
		30	20	15	10	5	3	1
1,0	A	7,17	4,78	3,58	2,39	1,20	0,72	0,24
	B	(14342)	(9562)	(7171)	(4781)	(2390)	(1434)	(478)
0,9	A	7,97	5,31	3,98	2,66	1,33	0,80	0,27
	B	(15936)	(10624)	(7968)	(5312)	(2656)	(1594)	(531)
0,8	A	8,96	5,98	4,48	2,99	1,49	0,90	0,30
	B	(17928)	(11952)	(8964)	(5976)	(2988)	(1793)	(598)
0,7	A	10,24	6,83	5,12	3,41	1,71	1,02	0,34
	B	(2-489)	(13659)	(10244)	(6830)	(3415)	(2049)	(683)
0,6	A	11,95	7,97	5,98	3,98	1,99	1,20	0,40
	B	(23904)	(15936)	(11952)	(7968)	(3984)	(2390)	(797)
0,5	A	14,34	9,56	7,17	4,78	2,39	1,43	0,48
	B	(28684)	(19123)	(14342)	(9561)	(4781)	(2868)	(956)
0,4	A	17,93	11,95	8,96	5,98	2,99	1,79	0,60
	B	(35856)	(23904)	(17928)	(11952)	(5976)	(3568)	(1195)
0,3	A	23,90	15,94	11,95	7,97	3,98	2,39	0,80
	B	(47807)	(31872)	(23904)	(15936)	(7968)	(4781)	(1594)
0,2	A	35,86	23,90	17,93	11,95	5,98	3,59	1,20
	B	(71711)	(47807)	(35855)	(23904)	(11952)	(7171)	(2390)
0,1	A	71,71	47,81	35,86	23,90	11,95	7,17	2,39
	B	(143422)	(95615)	(71711)	(47807)	(23904)	(14342)	(4781)

A - błąd [%]

B - [Cl⁻]/[J⁻]

Jak wynika z przedstawionych danych, w interesującym nas zakresie zawartości KJ w soli spożywczej jodowanej (20–40 mg KJ/kg soli), dla analizowanego 20% roztworu

NaCl błąd procentowy pomiaru mieści się w granicach 9,92%–19,84%, nadmiar jonów chlorkowych wynosi ok. 20–40 tysięcy.

Wpływ czynników zakłócających działanie elektrody membranowej jest wypadkową obecności w naturalnej soli również innych jonów przeszkadzających. Z tych względów przygotowano serię 6 różnych próbek soli kamiennej jodowanej z Kopalni Soli Kłoda-wa. Otrzymane wyniki oznaczenia J w tych próbkach nie korelowały z wartościami uzyskanymi z równoległych badań tych samych próbek soli metodą spektrofotome-tryczną wg Polskiej Normy [6], były one w różnym stopniu zawyżone, od 20%–45%.

Również pomiary w tych roztworach soli jodowanej z dodatkiem wzorca we-wnętrznego obciążone były podobnym błędem oznaczenia.

Należy więc przypuszczać, że przyczyną błędów w oznaczaniu mikroilości jodków w soli przy użyciu elektrody jonoselektywnej nie są zakłócenia typu chemicznego, prowadzące do zmiany składu warstwy powierzchniowej membrany elektrodowej lecz zakłócenia elektrochemiczne wynikające z obecności w próbce nadmiaru substancji, na które elektroda również reaguje, zwłaszcza Cl⁻.

WNIOSKI

1. Podsumowując uzyskane wyniki badań, należy stwierdzić, że metoda potencjome-tryi bezpośredniej z użyciem elektrody jodkowej EF-01 jest nieprzydatna do oznaczania miligramowych ilości jonu jodkowego w spożywczej soli jodowanej.

2. Określona czułość elektrody, jej zakres pomiarowy oraz uzyskane na roztworach wzorcowych odzyski analitu, wskazują, że ta technika pomiarowa może być pomocna w badaniach np. wód mineralnych, ścieków wodnych zawierających sól w niewielkim stężeniu (ok. 1%).

M. Drobnik

SUITABILITY OF THE DIRECT POTENTIOMETRIC METHOD WITH AN ION-SELECTIVE ELECTRODE FOR DETERMINATION OF IODIDE IONS IN IODISED TABLE SALT

Summary

The usefulness of the direct potentiometric method with an ion-selective electrode for determination of iodide ions in the iodised table salt was checked.

The changes in the EJ-01 iodide electrode potential versus the concentration of J⁻ ions in water solutions of potassium iodide and different amounts sodium chloride were studied. On the basis of the electrode calibration curves the ranges of detectability and correct determination as well as the sensitivity of the electrode were established. The studies were performed in solutions of natural iodised table salt with and without an internal standard.

The results have proved that this method is unsuitable for determination of the content of J⁻ ions in the commonly used iodised table salt.

PIŚMIENNICTWO

1. Andrzejewska E., Gajda J., Rokicka B., Jarecka J.: Ocena zawartości jodku potasowego w krajowej soli spożywczej. Roczn. PZH 1993, 44, 295.
2. Baryłko-Pikielna N., Lisowska G.: Potrzeby i możliwości obniżenia zawartości sodu w żywności. Przem. Spoż. 1987, 41, 151.

3. *Cygański A.*: Metody elektroanalityczne. WNT, W-wa, 1991, 119.
4. *Drobniak M., Latour T.*: Oznaczanie jodków w solach – walidacja metod. Roczn. PZH 1998, 48, 169.
5. Orion Research Incorporated, Technical Information.
6. PN-80/C-84081–35. Sól. Oznaczanie zawartości jodku potasowego.
7. *Pungor E., Havas J., Toth K.*: Silikone-rubber membrane electrodes. Intrum. Control Syst., 38, 105 (1965) Anal. Absstr. 13, 7236 (1966).
8. *Rechnitz G.A., Kresz M.R., Zamochnick S.B.*: Analytical Study of an Iodine-Sensitive membrane electrode. Anal. Chem. 38, 973 (1966).
9. Zarządzenie Min. Zdr. i Op. Społ. z dnia 24 lipca 1996 r. w sprawie zakazu produkcji i wprowadzania do obrotu w celach spożywczych niektórych rodzajów soli.
10. *Rybakowa M.*: Zagadnienia niedoboru jodu w Polsce. Endokrynologia Polska 1992, 43, Supl. 1.
11. *Sikora E.*: Ocena zawartości soli kuchennej w racjach pokarmowych dzieci, młodzieży i osób w wieku starczym. Roczn. PZH 1992, 42, 235.
12. *Trzebska-Jeske J., Iwanów K., Secomska B.*: Wartość odżywcza wybranych zestawów bezmięśnych posiłków obiadowych. Cz. III. Zawartość składników mineralnych. Przegl. Gastr. 1984, 6, 24.
13. *Williams W.J.*: Oznaczanie anionów, PWN, W-wa, 1985, 472.

Otrzymano: 1998.02.12