

WŁODZIMIERZ RZESZUTKO, MARIUSZ STOLARCZYK, ANNA APOLA

OZNACZANIE JONÓW JODKOWYCH W SOLACH KUCHENNYCH
I PREPARATACH LECZNICZYCH METODĄ WOLTAMPEROMETRYCZNĄ
ORAZ SPEKTROFOTOMETRYCZNĄ

DETERMINATION OF THE IODIDE IONS CONTENT IN THE EDIBLE TABLE
SALTS AND MEDICAL PREPARATIONS BY SPECTROPHOTOMETRIC
AND VOLTAMPEROMETRIC METHODS

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

Przedstawiono dwie metody oznaczania jonów jodkowych (spektrofotometryczną i woltamperometryczną). Sprawdzono zgodność jodowania soli spożywczych z Polską Normą.

Jedną z metod oznaczania jonów jodkowych w preparatach solnych jest metoda ustanowiona przez Polski Komitet Normalizacji Miar i Jakości [3]. Polega ona na utlenianiu jonów jodkowych do jonów jodanowych [1, 2]. Utleniaczem w tej reakcji jest brom, jego nadmiar usuwa się poprzez reakcję z fenolem. Następnie metoda ta zakłada przeprowadzenie jodanów w jod (środowisko kwaśne, obecność jodku potasu). W etapie końcowym oznaczenia wydzielony jod oznacza się metodą spektrofotokolorymetryczną w postaci granatowego kompleksu ze skrobią. Metoda ta pozwala oznaczyć bardzo małe ilości jonów jodkowych w obecności innych związków w solach. Jednak wadą tej metody jest to iż przy rutynowych oznaczeniach jonów jodkowych w preparatach solnych istnieje możliwość narażenia analityka na toksyczne działanie wody bromowej. Znany jest fakt, że stosowanie bromu w przemyśle może wywołać u ludzi zatrucia ostre i przewlekłe. Ciekły brom, jak również jego pary działają żrąco, powodując ciężkie i trudno gojące się uszkodzenia skóry. Silnie drażniące właściwości tego pierwiastka powodują przy wdychaniu niedużych jego ilości podrażnienie błon śluzowych dróg oddechowych, a w przypadku przedłużającej się ekspozycji krwotoki z nosa, zawroty i bóle głowy. W ciężkich przypadkach wywołuje się zapalenie płuc i niewydolność krążenia [4].

Ze względu na tak szkodliwe działanie bromu podjęto próby opracowania nowej metody oznaczania zawartości jonów jodkowych w preparatach solnych, która byłaby równie dokładna i precyzyjna, ale jednocześnie wymagałaby użycia mniej szkodliwych odczynników. Wykorzystano reakcję utlenienia jonów jodkowych do wolnego jodu. Jako utleniacz zastosowano jony miedzi (II). W prezentowanej metodzie ekstrahowano jod do warstwy chloroformowej, wykorzystując jego rozpuszczalność w rozpuszczalnikach

niepolarnych z efektem barwnym, co również pozwoliło na oznaczenie absorbancji badanego roztworu. Jako rozpuszczalnik zastosowano obok chloroformu pentanol uzyskując także zadowalające wyniki. Czułość reakcji zwiększono poprzez wprowadzenie do środowiska jonów tiocyjanekowych.

Przy wyborze rozpuszczalnika do ekstrakcji kierowano się faktem szkodliwości dla zdrowia oraz rodzajem barwy na jaki dany związek organiczny zabarwia jod.

Poza wyżej wymienioną metodą do oznaczenia zawartości jonów jodkowych wykorzystano także metodę voltamperometrii inwersyjnej. Metoda ta jest jedną z najczulszych metod stosowanych w analizie chemicznej, jest tania i nie wymaga użycia odczynników szkodliwych dla zdrowia, może być stosowana do seryjnych oznaczeń.

Charakterystyka badanych produktów

Jako materiał do badań użyto artykułów spożywczych lub leczniczych ogólnie dostępnych na rynku (tabela I).

Tabela I. Zestawienie badanych próbek
Specification of tested samples

Lp	Próbka badana	Producent
1	Sól jodowo-bromowa bocheńska lecznicza	Zakład Przeróbki Solanek Jodowo-Bromowych „SALCO” Łapczyca k. Bochni
2	Iwonicza sól jodobromowa do kąpeli, okładów i inhalacji	Przedsiębiorstwo Państwowe Uzdrowisko Iwonicz
3	Sól warzona jodowana spożywcza	Kopalnia Soli Wieliczka
4	Sól jodowana kamienna spożywcza	Kopalnia Soli Kłodawa
5	Sól janikowska warzona spożywcza jodowana	Janikowskie Zakłady Sodowe „Janikosoda” S.A. Janikowo
6	Emphysal płyn	Zakłady Farmaceutyczne Aerosolowe Spółdzielnia Pracy „UNIA” Warszawa

METODA SPEKTROFOTOMETRYCZNA

Zasada metody

Metoda oznaczania zawartości jonów I⁻ w badanych preparatach oparta jest na pomiarach absorbancji roztworu chloroformowego oraz pentanolowego zawierającego odpowiednią ilość oznaczanych substancji.

Odczynniki i roztwory

1) Tiocyjanek potasu cz.d.a. (POCh – Gliwice) – roztwór 0,1 mol/dm³, 2) Bufor octanowy pH = 6,35, 3) Chloroform cz.d.a. (POCh – Gliwice), 4) Pentanol cz.d.a. (POCh – Gliwice), 5) Jodek potasu cz.d.a. (POCh – Gliwice) – roztwór o stężeniu 1,138 mg I/cm³, 6) Chlorek miedzi (II) cz.d.a. (POCh – Gliwice) roztwór 1 mol/dm³.

Aparatura

- spektrofotometr Spekol firmy Carl Zeiss Jena,
- spektrofotometr Specord firmy Carl Zeiss Jena.

Sporządzenie krzywej wzorcowej

Do pięciu kolbek miarowych o pojemności 10 ml odmierzyć pipetą odpowiednio 0,4; 0,8; 1,2; 1,6; 2,0 ml roztworu podstawowego zawierającego 1,138 ml I w 1 ml i uzupełnić wodą do podanej objętości. Następnie do rozdzielaczy pobrać po 5 ml tak przygotowanych roztworów, dodać 3 ml roztworu CuCl_2 o stężeniu 1 mol/dm^3 , 2 ml roztworu NH_4SCN o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$ oraz 5 ml chloroformu. Zawartość wytrząsać w ciągu 10 minut. Następnie zmierzyć absorbancję zabarwionej warstwy chloroformowej przy długości fali $\lambda = 510 \text{ nm}$ w kuwetach o grubości 1 cm. Jako próbkę odniesienia stosujemy chloroform.

W przypadku zastosowania pentanolu postąpić identycznie jak opisano powyżej jedynie w miejsce użytego chloroformu dodać 5 ml pentanolu.

Zmierzyć absorbancję zabarwionej warstwy pentanolowej przy długości fali $\lambda = 390 \text{ nm}$ w kuwetach o grubości 1 cm. Jako próbkę odniesienia zastosować pentanol.

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 0,7 ml preparatu i rozcieńczyć wodą destylowaną w kolbie miarowej o pojemności 100 ml). Następnie pobrać 20 ml tak przygotowanych roztworów i przenieść do rozdzielacza, dodać 3 ml roztworu CuCl_2 o stężeniu 1 mol/dm^3 , 2 ml roztworu NH_4SCN o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$ oraz 5 ml chloroformu. Zawartość wytrząsać w ciągu 10 minut. Następnie zmierzyć absorbancję zabarwionej warstwy chloroformowej przy długości fali $\lambda = 510 \text{ nm}$ wobec chloroformu jako odnośnika.

W przypadku zastosowania pentanolu postępować jak podano powyżej jedynie w miejsce użytego chloroformu dodać 5 ml pentanolu. Zmierzyć absorbancję zabarwionej warstwy pentanolowej przy długości fali $\lambda = 390 \text{ nm}$ w kuwetach o grubości 1 cm. Jako próbkę odniesienia zastosować pentanol.

Wyniki badań

W tabelach II i III przedstawiono uzyskane wyniki badań.

Tabela II Wyniki oznaczania zawartości jonów jodkowych w badanych preparatach metodą spektrofotometryczną z zastosowaniem chloroformu.
Results of the spectrophotometric determination of iodide ions content in tested preparations with use chloroform

Nazwa preparatu	Oznaczone średnie stężenie KI [%]*	Deklarowana zawartość KI [%]	Odchylenie standardowe	Przedział ufności przy prawdopodobieństwie 0,95
sól bocheńska	0,034	0,030	0,003	0,003
sól iwonicka	0,032	0,033	0,002	0,002
sól wielicka	0,006	0,003	0,001	0,006
sól kłodawska	0,021	0,003	0,005	0,007
sól janikowska	0,004	0,003	0,006	0,008
emphysal	1,00	1,66	0,087	0,090

* - wyniki są średnią z pięciu powtórzeń

Tabela III Wyniki oznaczania zawartości jonów jodkowych w badanych preparatach metodą spektrofotometryczną z zastosowaniem pentanolu.
Results of the spectrophotometric determination of iodide ions content in tested preparations with use pentanol

Nazwa preparatu	Oznaczone średnie stężenie KI [%]*	Deklarowana zawartość KI [%]	Odchylenie standardowe	Przedział ufności przy prawdopodobieństwie 0,95
sól bocheńska	0,030	0,030	0,005	0,008
sól iwonicka	0,031	0,033	0,003	0,007
sól wielicka	0,008	0,003	0,004	0,010
sól kłodawska	0,020	0,003	0,003	0,004
sól janikowska	0,005	0,003	0,002	0,003
emphysal	0,970	1,66	0,094	0,096

* - wyniki są średnią z pięciu powtórzeń

METODA WOLTAMPEROMETRYCZNA

Zasada metody

Metoda oznaczania zawartości jonów I⁻ w preparatach badanych oparta jest na pomiarach stężenia prądu płynącego w roztworze badanym zawierającym odpowiednią ilość oznaczanych substancji.

Odczynniki i roztwory

1) Azotan (V) potasu cz.d.a. (POCH - Gliwice) roztwór o stężeniu 0,5 mol/l elektrolit podstawowy, 2) Jodek potasu cz.d.a. (POCH - Gliwice) roztwór o stężeniu 0,001g I/1 ml, 3) Chlorek rtęci (II) cz.d.a. (POCH - Gliwice) roztwór o stężeniu 10⁻⁴ mol/dm³.

Aparatura

- woltoamperometr firmy Radius.

Sporządzenie krzywej wzorcowej

Do pięciu kolbek miarowych o pojemności 10 ml odmierzyć pipetą odpowiednio 0,4; 0,8; 1,2; 1,6; 2,0 ml roztworu podstawowego zawierającego 1,138 mg I w 1 ml i uzupełnić wodą do podanej objętości. Do naczynka pomiarowego pobrać 10 ml przygotowanego roztworu roboczego dodać 5 ml roztworu KNO_3 o stężeniu 0,05 mol/dm³ oraz 1 ml roztworu HgCl_2 o stężeniu 10⁻⁴ ml/dm³. Elektrolizę zatężającą prowadzić przy potencjale + 400mV w czasie 120s. Następnie wykreślić krzywą woltoamperometryczną.

Wykonanie oznaczenia

Odważyć dokładnie około 20 g badaneą preparatu i rozpuścić w wodzie destylowanej w kolbie miarowej o pojemności 100 ml (w przypadku preparatu emphysal pobrać 0,7 ml i rozcieńczyć w kolbie miarowej o pojemności 100 ml wodą destylowaną). Następnie pobrać do naczynka pomiarowego 10 ml tak przygotowanych roztworów, dodać 5 ml roztworu KNO_3 o stężeniu 0,05 mol/dm³ oraz 1 ml roztworu HgCl_2 o stężeniu 10⁻⁴ ml/dm³. Elektrolizę zatężającą prowadzić przy potencjale + 400mV w czasie 120s. Następnie wykreślić krzywą woltamperometryczną.

Wyniki badań

W tabeli IV przedstawiono uzyskane wyniki badań.

Tabela IV Wyniki oznaczania zawartości jonów jodkowych w badanych preparatach metodą woltamperometryczną.

Results of the voltperometric determination of iodide ions content in tested preparations

Nazwa preparatu	Oznaczone średnie stężenie KI [%]*	Deklarowana zawartość KI [%]	Odchylenie standardowe	Przedział ufności przy prawdopodobieństwie 0,95
sól bocheńska	0,026	0,030	0,003	0,003
sól iwonicka	0,029	0,033	0,001	0,005
sól wielicka	0,007	0,003	0,002	0,002
sól kłodawska	0,023	0,003	0,003	0,003
sól janikowska	0,006	0,003	0,003	0,003
emphysal	0,810	1,66	0,096	0,100

* - wyniki są średnią z pięciu powtórzeń

Omówienie wyników badań

Z uzyskanych danych wynika, że zawartość jonów jodkowych w badanych solach bocheńskiej i iwonickiej są zbliżone do wartości deklarowanych zgodnych z Polską Normą. Natomiast zawartość jonów w pozostałych próbkach solnych odbiega istotnie

od wartości deklarowanych. Podobne wnioski wynikają z badań zawartości jonów jodkowych w solach jodowanych przeprowadzonych w Zakładzie Badania Żywności i Przedmiotów Użytku Państwowego Zakładu Higieny [2]. Powtarzalność uzyskanych wyników wyrażona średnim względnym odchyleniem standardowym oraz przedziałem ufności przy prawdopodobieństwie 95% jest zadowalająca. Zaobserwowano także, poprzez porównanie uzyskanych średnich zawartości oznaczanych jonów dobrą zgodność pomiędzy wynikami uzyskanymi przez wykorzystanie wszystkich proponowanych metod oznaczeń.

WNIOSKI

Opracowana spektrograficzna metoda oznaczania zawartości jonów jodkowych w analizowanych preparatach jest stosunkowo prosta, szybka, daje powtarzalne wyniki, a ponadto nie wymaga drogich odczynników. Może ona być stosowana do oznaczeń seryjnych. Metoda woltamperometrii inwersyjnej, jest jedną z najczulszych metod stosowanych w analizie chemicznej więc ona również może być użyta do oznaczeń seryjnych. Obie metody nie wymagają użycia odczynników szkodliwych dla zdrowia co stanowi ich dodatkową zaletę.

W. Rzeszutko, M. Stolarczyk, A. Apola

DETERMINATION OF THE IODIDE IONS CONTENT IN THE EDIBLE TABLE SALTS AND MEDICAL PREPARATIONS BY SPECTROPHOTOMETRIC AND VOLTAMPEROMETRIC METHODS

Summary

In this paper the spectrophotometric and voltamperometric methods for the determination of the iodide ions content are presented. The conformity of the edible table salts iodisation to the Polish Standards and to the contents declared by the producer was verified.

PIŚMIENNICTWO

1. *Andrzejewska E., Gajda J., Rokicka B.*: Ocena zawartości jodku potasowego w krajowej soli spożywczej, Rocz. PZH 1993, 44, 296.
2. *Andrzejewska E., Rokicka B., Gajda J., Jarecka J., Oraczevska A., Karłowski K.*: Ocena prawidłowości jodowania krajowej soli spożywczej. Rocz. PZH 1996, 47, 395.
3. PN-80/C-84081/35 „Sól (Chlorek sodowy). Oznaczenie jodku potasowego metodą fotokolorymetryczną”.
4. Toksykologia kliniczna, red. Bogdanik T., PZWL, Warszawa 1988.

Otrzymano: 1998.06.25