

Н.Є. Писарева, М.Ф.Зуй, Є.О. Писарев, В.М.Зайцев

## МІКРОХВИЛЬОВА МІНЕРАЛІЗАЦІЯ В АНАЛІЗІ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ НА ВМІСТ ЙОДУ ЗА РЕАКЦІЮ СЕНДЕЛА–КОЛЬТГОФА

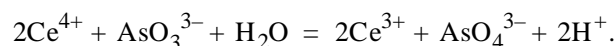
Показано можливість застосування мікрохвильової пробопідготовки для кислотного розкладання харчових продуктів при визначенні йоду в зразках кінетичним методом, за реакцією Сендела–Кольтгофа. Встановлено, що вплив нітратної кислоти можна нівелювати введенням у систему сульфамінової кислоти. Запропонований метод дозволяє встановити загальний вміст йоду у розчинах на рівні 20 мкг I/дм<sup>3</sup> у рідинах та 1 мкг I/г у харчових продуктах. Визначенню не заважають йони купруму (до 50 мг/дм<sup>3</sup>) та феруму (до 100 мг/дм<sup>3</sup>) відповідно.

Йод є життєво необхідним мікроелементом. Добова потреба йоду для здорової дорослої людини складає 100–200 мкг. Нестача йоду в організмі приводить до захворювань щитовидної залози, затримки фізичного та розумового розвитку, впливає на роботу життєво важливих органів [1]. Вміст йоду в харчових продуктах низький і складає в середньому від 5 до 1000 мкг/кг. Найбільше йоду міститься в морепродуктах — морській рибі, морській капусті, устрицях, креветках, кальмарах і т.д. (табл. 1). При аналізі харчових продуктів на вміст йоду важливим етапом є пробопідготовка, яка може складати до 95 % загальної тривалості аналізу [2, 3]. Наприклад, за умов високотемпературного лужного озолення процедура пробопідготовки може займати одну добу [4]. Для інтенсифікації методів пробопідготовки використовують ультрафіолетове, інфрачервоне або мікрохвильове опромінення зразків в агресивних середовищах [5–9].

Мікрохвильове опромінення дозволяє повністю розкласти проби мінеральною кислотою протягом 20–45 хв [7, 10]. При мікрохвильовій пробопідготовці застосовують закриті системи (гер-

метичні автоклави), що дозволяє зменшити втрати аналіту та кількість необхідних реагентів (тобто зменшити імовірність забруднення проби).

Для визначення мікрокількостей йоду широко використовується кінетичний метод Сендела–Кольтгофа, що ґрунтується на реакції відновлення церію (IV) арсеном (III), в якій йодид є каталізатором [11–14]:



Надлишок йонів церію (IV) визначають фотометричним методом за власним забарвленням або за допомогою органічних реагентів, продукти окиснення яких церієм (IV) мають інтенсивне забарвлення [15, 16]. Метод Сендела–Кольтгофа застосовують, як правило, після проведення лужного озолення, при якому йод переходить у водний розчин у вигляді йодид-йона [4]. При застосуванні кислотної мінералізації та мінералізації з окисниками (наприклад, з персульфатом натрію) сполуки йоду переходять у йодатну форму [9, 17–19]. Можливість застосування методу Сендела–Кольтгофа для таких сполук йоду не доведена.

Метою роботи було показати можливість застосування мікрохвильової пробопідготовки в закритих системах для кислотного розкладання харчових продуктів при визначенні йоду в зразках кінетичним методом за реакцією Сендела–Кольтгофа. Для цього було необхідно: а) визначити оптимальні умови кислотного озолення, б) дослідити вплив йонів металів, які можуть бути присутніми в харчових продуктах та реагувати з йодид-йонами, утворюючи погано розчинні йодиди (Cu I) чи молекулярний йод (Cu II), Fe III). Крім того, при визначенні йодид-йонів

Т а б л и ц я 1

### Вміст йоду в деяких продуктах харчування

Продукт	Вміст йоду, мкг/кг	Продукт	Вміст йоду, мкг/кг
Морепродукти	5–4000	Молочні продукти	40–110
Риба (прісноводна)	740	М'ясо	30
Морська капуста	50–3000	Пташині яйця	100
Устриці	600	Хліб	60–90
Зелень	60–150	Овочі	10–100

за реакцією Сендела–Кольтгофа заважаючими можуть бути нітрат-іони [20], що присутні у розчині після пробопідготовки в значних кількостях. Треба було встановити ступінь впливу залишків нітратної кислоти на метрологічні характеристики методики та розробити підходи по зменшенню такого впливу.

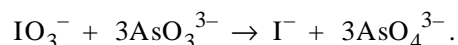
Вимірювання оптичної густини розчинів проводили на спектрофотометрі СФ-46 та фотоелектроколориметрі КФК-2, використовуючи скляні кювети з товщиною шару 2 см. Для підтримування постійної температури розчинів  $27.1 \pm 0.1$  °С застосовували термостат марки УТ-2.84. Розкладання зразків здійснювали у мікрохвильовій печі MDS-2000 ( $\nu=2450$  МГц) та тефлонових герметичних автоклавах об'ємом  $50 \text{ см}^3$ .

Вихідний стандартний розчин  $\text{KIO}_3$  з концентрацією  $7.9 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> (що відповідає  $100 \text{ мг I/дм}^3$ ) отримували розчиненням  $0.1690 \text{ г}$  солі  $\text{KIO}_3$  кваліфікації ч.д.а. в  $1 \text{ дм}^3$  води. Робочі розчини йодату з концентраціями  $9.0 \cdot 10^{-7}$ ,  $1.4 \cdot 10^{-6}$ ,  $2.2 \cdot 10^{-6}$ ,  $3.0 \cdot 10^{-6}$  та  $7.9 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup> (що відповідає  $0.11$ ,  $0.18$ ,  $0.28$ ,  $0.38$  та  $1 \text{ мг I/дм}^3$ ) готували розведенням вихідного розчину безпосередньо перед початком роботи. В роботі використовували розчини  $65\%$  -ї  $\text{HNO}_3$  кваліфікації х.ч. та  $0.2 \text{ моль/дм}^3$  арсеніту натрію,  $0.01 \text{ моль/дм}^3$  сульфату церію (IV),  $8 \text{ моль/дм}^3$  сульфатної кислоти,  $1\text{--}3 \text{ моль/дм}^3$  сульфамінової кислоти та  $0.04 \text{ моль/дм}^3$  дифеніламін-*n*-сульфоїкислоти  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$  (ДФАСК) [15, 21];  $7.8 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  та  $3.6 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , які готували по наважці реагентів кваліфікації ч.д.а. Для аналізу використовували сухе молоко українського виробництва.

Відомо, що дифеніламіни можуть реагувати з нітратами в кислому середовищі. Тому, щоб довести можливість використання ДФАСК при визначенні вмісту йоду за реакцією Сендела–Кольтгофа і після проведення кислотної мінералізації проби, були проведені попередні випробування на розчинах, що не містили сполук йоду. Було показано, що за умов проведення реакції Сендела–Кольтгофа дифеніламін-*n*-сульфоїкислота не взаємодіє з нітратною кислотою в інтервалі концентрацій  $0\text{--}1.5 \text{ моль/дм}^3$ . Це дало можливість застосувати ДФАСК як реагент для визначення концентрації  $\text{Ce}(\text{IV})$  в методі Сендела–Кольтгофа після кислотної мінералізації проби.

При кислотній мінералізації зразків їх обробкою нітратною кислотою всі існуючі форми йоду окиснюються до нелетких йодат-йонів, що забезпе-

чує визначення загального вмісту йоду в усіх його формах та запобігає втратам йоду в його молекулярній формі. Відомо [22], що йодат-іони відновлюються до йодид-йонів при дії на них солей  $\text{As}(\text{III})$  у кислому середовищі за схемою:



Цей факт було використано при розробці методики визначення вмісту йоду за реакцією Сендела–Кольтгофа у харчових продуктах після їх кислотної мінералізації. За умовами названої методики сполуки арсену (III) використовують у значному надлишку по відношенню до окисника (сполук церію (IV)). З цього можна припустити, що реакцію відновлення йодату в йодид можна поєднати з реакцією визначення йодиду, дещо змінивши загальноприйняті умови проведення реакції Сендела–Кольтгофа. Як запропоновано в роботі [22], для проходження реакції відновлення йодату у йодид перед додаванням солі церію (IV) розчини витримували при кімнатній температурі протягом  $30 \text{ хв}$ . Решту операцій проводили аналогічно загальноприйнятій методиці. В результаті було отримано залежність вмісту йодат-йонів у розчині, яка за своїми ознаками схожа на залежність, типову для визначення йодид-йонів кінетичним методом Сендела–Кольтгофа (рис. 1, а). Інтервал визначення йоду за цих умов складає  $10\text{--}90 \text{ нг I}$  в  $10 \text{ см}^3$  кінцевого розчину ( $1\text{--}9 \text{ мкг/дм}^3$ ).

Оскільки кислотну мінералізацію в мікрохвильовій печі здійснюють у присутності нітратної кислоти, важливо було вивчити вплив  $\text{HNO}_3$  та продуктів її часткового розкладу на визначення йодат-йонів, а також можливість застосування ДФАСК як реагенту на  $\text{Ce}(\text{IV})$  в реакції Сендела–Кольтгофа після кислотної мінералізації проби. Результати вивчення впливу  $\text{HNO}_3$  для концентрацій в інтервалі від  $0.1\text{--}3.0 \text{ моль/дм}^3$  наведено на рис. 1, а.

Встановлено, що нітрат-іони впливають на швидкість перебігу даної реакції. Проте при концентрації нітратної кислоти  $0.1\text{--}0.3 \text{ моль/дм}^3$  цей вплив незначний. При збільшенні її вмісту до  $1.0\text{--}3.0 \text{ моль/дм}^3$  помилка визначення йоду зростає до  $10\text{--}50\%$  (рис. 1, а). Погіршення метрологічних характеристик визначення йоду з підвищенням вмісту нітратної кислоти може бути пов'язано з проходженням альтернативної реакції окиснення ДФАСК цією кислотою. Дійсно, як видно з рис. 1, а, за відсутності сполук йоду в розчині збільшення вмісту нітратної кислоти в межах  $1.5$

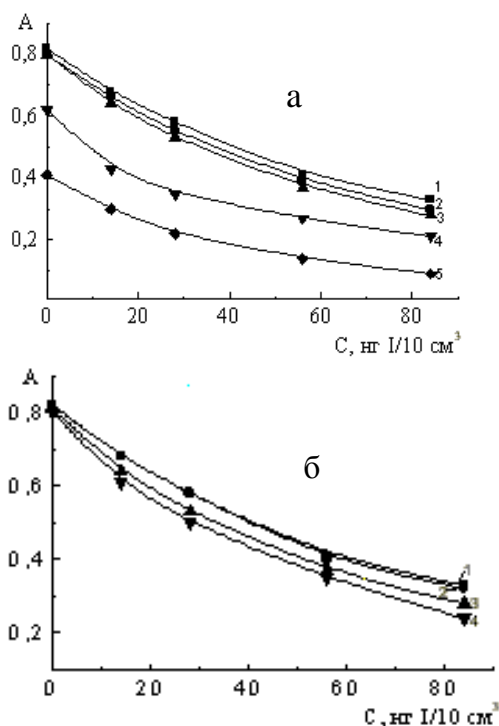


Рис. 1. Градувальний графік визначення йоду в присутності нітратної (а) та сульфамінової (б) кислот.  $C(\text{HNO}_3)$ , моль/дм<sup>3</sup>: 1 — 0; 2 — 0.1; 3 — 0.3; 4 — 1.5; 5 — 3.0 (а);  $C(\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H})$ , моль/дм<sup>3</sup>: 1 — 0; 2 — 0.1; 3 — 0.2; 4 — 0.3 (б).

—3 моль/дм<sup>3</sup> приводить до зміни величини оптичної густини.

За схемою кислотного розкладання проби вміст нітратної кислоти може становити 1—5 моль/дм<sup>3</sup>. Тому необхідною є розробка підходів по зменшенню її концентрації в пробі перед стадією визначення. За даними літератури одним з відновників, що швидко реагує з кінетично-лабільними сполуками нітрогену в позитивних ступенях окиснення, утворюючи неактивні безбарвні продукти, є сульфамінова кислота [8]. Враховуючи, що сульфамінова кислота може мати вплив на кінетику проходження реакції визначення йоду, нами була вивчена можливість її використання в запропонованій методиці. Було показано, що при концентраціях 0.1—0.2 моль/дм<sup>3</sup> сульфамінова кислота не суттєво впливає на результати визначення йоду (рис. 1, б). При подальшому збільшенні концентрації  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$  її вплив на швидкість перебігу реакції Сендела–Кольтгофа посилюється. Оскільки при концентрації 0.1 моль/дм<sup>3</sup> вплив сульфамінової кислоти на перебіг реакції мінімальний, нами

було обрано саме таку концентрацію для вивчення можливості усунення впливу сполук нітрогену. Результати вивчення наведено на рис. 2, дані якого свідчать про те, що введення в систему сульфамінової кислоти дозволяє суттєво знизити вплив нітратної кислоти на кінетичні характеристики реакції Сендела–Кольтгофа. Так, в розчині з концентрацією  $\text{HNO}_3$  менше 1.5 моль/дм<sup>3</sup> градувальні криві співпадають у межах похибки. При подальшому збільшенні концентрації кислоти її вплив посилюється. При концентрації  $\text{HNO}_3$  3.0 моль/дм<sup>3</sup> помилка визначення йоду може складати 10%. Таким чином, навіть при молярному співвідношенні  $\text{HNO}_3 : \text{NH}_2\text{SO}_3\text{H} = 10:1$  сульфамінова кислота дозволяє суттєво знизити вплив нітратної кислоти та інших сполук нітрогену в позитивних ступенях окиснення на досліджувану систему.

Заважаючий вплив іонів феруму (III) та купруму (II) на визначення йоду за реакцією Сендела–Кольтгофа вивчали для концентрацій, харак-

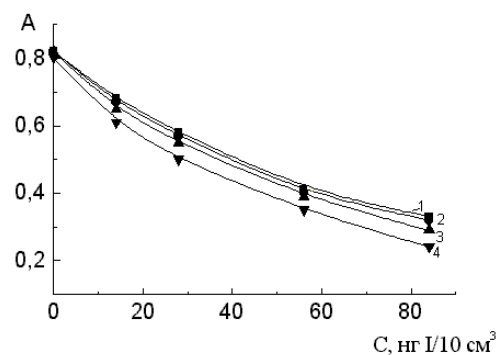


Рис. 2. Градувальний графік визначення йоду в присутності сульфамінової та нітратної кислот.  $C(\text{HNO}_3)$ , моль/дм<sup>3</sup>: 1 — 0; 2 — 0.3; 3 — 1.5; 4 — 3.0.  $C(\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}) = 0.1$  моль/дм<sup>3</sup>.

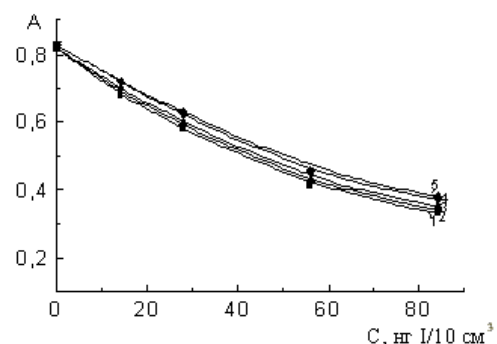


Рис. 3. Градувальний графік визначення йоду в присутності Fe (III) та Cu (II).  $C(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3)$ , мг/дм<sup>3</sup>: 1 — 0; 2 — 170; 3 — 335.  $C(\text{CuSO}_4)$ , мг/дм<sup>3</sup>: 1 — 0; 4 — 50; 5 — 130.

терних для харчових продуктів (Cu 2—3 мкг/кг, Fe 20—30 мкг/кг). Результати, що наведено на рис. 3, показали, що при вмісті купруму до 50 мг/дм<sup>3</sup> та феруму до 100 мг/дм<sup>3</sup> вони не заважають визначенню йоду запропонованим методом.

*Аналіз сухого молока.* До наважки 0.1—0.3 г сухого молока в тefлоновому автоклаві додавали 0—5 см<sup>3</sup> робочого розчину КІО<sub>3</sub> з концентрацією 3.0·10<sup>-6</sup> моль/дм<sup>3</sup> (що відповідає 0.38 мг І/дм<sup>3</sup>), 5 см<sup>3</sup> 65 %-ї ННО<sub>3</sub> та 2—5 см<sup>3</sup> Н<sub>2</sub>О. Загальний об'єм розчинів після прободіготовки становить 15 см<sup>3</sup>. Автоклави герметично закривали, після чого проводили мікрохвильову обробку зразка за програмою “milk powder”. Після обробки розчини охолоджували до кімнатної температури і визначали в них вміст йоду аналогічно методиці для побудови градууювального графіку, за винятком того, що замість розчину йодату вносили аліквотну частину (0—0.5 см<sup>3</sup>) розчину, отриманого після обробки в автоклаві.

Модельні розчини готували з робочих розчинів КІО<sub>3</sub> концентрацією 9.0·10<sup>-7</sup>, 1.4·10<sup>-6</sup> моль/дм<sup>3</sup> (що відповідає 0.11 і 0.18 мг І/дм<sup>3</sup> відповідно), розводячи їх в автоклаві 5 см<sup>3</sup> ННО<sub>3</sub> та водою до 15 см<sup>3</sup>. Мікрохвильову обробку розчинів проводили аналогічно процедурі аналізу сухого молока.

Для побудови градууювального графіка в п'ять пробірок вносили 0—0.3 см<sup>3</sup> робочого розчину КІО<sub>3</sub> з концентрацією 2.2·10<sup>-6</sup> моль/дм<sup>3</sup> (що відповідає 0.28 мг І/дм<sup>3</sup>). Додавали послідовно в кожену пробірку 1 см<sup>3</sup> 8 моль/дм<sup>3</sup> сульфатної кислоти; 1 см<sup>3</sup> 1 моль/дм<sup>3</sup> сульфамінової кислоти; 0.5 см<sup>3</sup> розчину 0.2 моль/дм<sup>3</sup> арсеніта натрія та воду до загального об'єму 8.5 см<sup>3</sup>. Після витримання розчинів 30 хв при температурі 27.1 ± 0.1 °С додавали 1 см<sup>3</sup> 0.01 моль/дм<sup>3</sup> розчину церію (IV), перемішували розчини та вмикали секундомір. Через 5 хв реакцію зупиняли додаванням ДФАСК (0.5 см<sup>3</sup> 0.04 моль/дм<sup>3</sup> розчину) та вимірювали оптичну густину розчинів при λ=750 нм і l=2 см. Для дослідження впливу заважаючих компонентів (ННО<sub>3</sub>, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, CuSO<sub>4</sub>) їх розчини додавали перед сіллю церію.

Запропонована методика кислотного мікрохвильового розкладання зразків з наступним кінетичним визначенням йоду була перевірена на модельних розчинах та на сухому молоці методом градууювального графіка. Результати визначення представлені в табл. 2, з якої видно, що, як для модельних розчинів, так і для зразків сухого молока, запропонована методика дозволяє проводити

Т а б л и ц я 2

Результати визначення йоду в модельних розчинах та в сухому молоці (n=5, P=0.95)

Зразок	Введено	Знайдено	S <sub>r</sub>
	мкг/дм <sup>3</sup> (мкг/г – для сухого молока)		
Модельні розчини	60.0	48.2 ± 5.0	0.2
	80.0	65.7 ± 4.5	0.1
Сухе молоко	0	0.8 ± 0.2	0.2
	6.3	5.7 ± 1.4	0.2
	19.0	15.9 ± 2.0	0.1

визначення йоду в межах його вмісту 0—80 мг/кг з відносним стандартним відхиленням, що не перевищує 0.2. Як і для інших методів прободіготовки, для запропонованої спостерігається систематичне, на 10—20 %, заниження значень визначеного вмісту йоду. Це, звичайно, пояснюється його високою леткістю та процесами адсорбції на стінках автоклаву. Зменшення систематичної похибки методики та підвищення її чутливості досягається поєднанням мікрохвильової обробки із наступним термовакуумним випарюванням нітратної кислоти.

Таким чином, показана можливість визначення вмісту йоду в харчових продуктах за реакцією Сендела–Кольтгофа після 45-хвилинної кислотної мікрохвильової мінералізації проби. Для визначення йоду за цим методом необхідним є введення в розчин сульфамінової кислоти. Це дозволяє визначити йод з нітратних розчинів з концентрацією ННО<sub>3</sub> ≤ 1.5 моль/дм<sup>3</sup>. За цих умов визначенню йоду не заважають вміст купруму (до 50 мг/дм<sup>3</sup>) та феруму (до 100 мг/дм<sup>3</sup>). Межа визначення йоду запропонованим методом становить у модельних розчинах 20 мкг І/дм<sup>3</sup> та в сухому молоці — 1 мкг І/г. Встановлено, що запропонована прободіготовка може приводити до часткових втрат йоду, які не перевищують 20 %.

**РЕЗЮМЕ.** Показана можливість використання мікрохвильової прободіготовки при кислотному розкладанні пищевих продуктів при определении йода в образцах кинетическим методом по реакции Сендела–Кольтгофа. Установлено, что влияние азотной кислоты можно нивелировать введением в систему сульфаминовой кислоты. Предложенный метод позволяет определять общее содержание йода при минимальной концентрации 20 мкг І/дм<sup>3</sup> в жидкостях и 1 мкг І/г в пищевых

продуктах. Определению не мешают ионы меди (до 50 мг/дм<sup>3</sup>) и железа (до 100 мг/дм<sup>3</sup>) соответственно.

SUMMARY. Photometric method for total iodine content in food products after microwave digestion sample preparation using nitric acid by Sandell-Kolthoff reaction has been developed. It was demonstrated that nitric acid influence is eliminated by addition of sulfamic acid. The method allows to determine the total iodine concentration at minimum level of 20 µg I/l in liquids and 1 µg I/g in food products. Copper and iron ions have no effect on the reaction in concentrations up to 50 mg/l and 100 mg/l, respectively.

1. World Health Organization. Fifty-Second World Health Assembly. Prevention and control of iodine deficiency disorders. Report by the Secretariat, 13 April 1999.
2. Чмиленко Ф.О. // Матеріали сесії наук. ради НАН України з проблеми "Аналітична хімія". -2003. -С. 3.
3. Чмиленко Ф.О., Бакланов А.Н. // Журн. аналит. химии. -1999. -54, № 1. -С. 6—16.
4. Шкадаускене О.П., Шкадаускае Ю.С. // Там же. -2001. -56, № 2. -С. 192—194.
5. Calzolari C., Favretto G.L., Pertoldi M.G. // Analyst. -1969. -№ 9. -Р. 774—779.
6. Gamallo-Lorenzo D., Barciela-Alonso M., Moreda-Pineiro A. // Analyt. Chim. Acta. -2005. -№ 542. -Р. 23—27.
7. Кубракова И.В. // Журн. аналит. химии. -2000. -55, № 12. -С. 1239—1249.
8. Knapp G., Maichin B., Fecher P. // Fresenius J. Anal. Chem. -1998. -№ 362. -Р. 508—513.
9. Andrey D., Zbinden P. // Atomic Spectroscopy. -2001. -22. -Р. 299—305.
10. Инверсионная вольтамперометрия. Современные методы пробоподготовки пищевых продуктов. - Киев: АОЗТ ГАЛИЧ. -С. 5—40.
11. Sandell E.V., Kolthoff J.M. // J. Amer. Soc. -1934. -56. -Р. 1436—1438.
12. Уильямс У.Дж. Определение анионов. -М.: Химия. -1982. -С. 376—397; 410—414.
13. Мюллер Г., Отто М., Вернер Г. Каталитические методы в анализе следов элементов. -М.: Мир, 1983. -С. 159.
14. Edmonds J.S., Morita M. // Pure & Appl. Chem. -1998. -70, № 8. -Р. 1567—1584.
15. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. -М.: Химия, 1984. -С. 154—161.
16. Муштакова С.П., Кожина Л.Ф., Иванова Л.М. и др. // Журн. аналит. химии. -1998. -53, № 2. -С. 214—217.
17. Tomiyasu T., Nonaka M., Uchikado M. // Analyt. Sciences. -2004. -20. -Р. 391—393.
18. Murillo M., Carrion N., Quintana M. // J. Trace Elements in Medicine and Biology. -2005. -19. -Р. 23—27.
19. Gu F., Marchetti A.A., Straume T. // Analyst. -1997. -122. -Р. 535—537.
20. Трохименко О.М., Зайцев В.М., Писарева Н.С. // Укр. хим. журн. -2006. -72, № 9. -С. 26—29.
21. Трохименко О.М., Зайцев В.М. // Журн. аналит. химии. -2004. -59, № 5. -С. 491—494.
22. Перес-Бендито Д., Сильва М. Кинетические методы в аналитической химии. -М.: Мир, 1991. -С. 69.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка  
Центр контролю якості продукції УкрНДІспиртбіопрод, Київ

Надійшла 28.03.2008