

О.М.Трохименко, В.М.Зайцев, Д.С.Бойченко

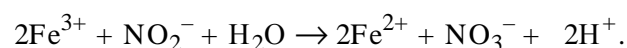
КІНЕТИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ЙОДУ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНИМ ФЕРУМ (III)-НІТРИТО-ТІОЦІАНАТНИМ МЕТОДОМ У ЗРАЗКАХ МОЛОКА

Поєднано сушу, з використанням K_2CO_3 , високотемпературну мінералізацію проб з органічною матрицею на прикладі молока з наступним визначенням загального йоду у формі йодиду кінетичним ферум (III)-нітрито-тіоціанатним методом.

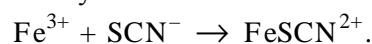
ВСТУП. Йод є важливим мікроелементом для нормального функціонування організму людини. Добова потреба дорослої людини в йоді становить 150—200 мкг. Одним із головних природних джерел йоду, крім морської риби та морепродуктів, є молоко. В харчових продуктах йод знаходиться в неорганічній (йодид, йодат у фортифікованих йодом продуктах) і органічній формах (у складі йодорганічних сполук). Пробопідготовку зразків для визначення неорганічного йоду здійснюють обробкою проб у відносно м'яких умовах водою, водними розчинами тетраметиламоній гідроксиду чи соляної кислоти. В ході такої пробопідготовки стан йоду не змінюється. Для визначення загального йоду в зразках з органічною матрицею частіше здійснюють сушу лужну високотемпературну мінералізацію проб з перетворенням усіх форм йоду в йодид. У разі мінералізації у лужному водному розчині персульфатом чи в середовищі мінеральних концентрованих кислот-окисників відбувається перетворення усіх форм йоду в йодат. Вміст йоду в складі органічних сполук розраховують за різницею між вмістом загального і неорганічного йоду.

Для визначення йоду в продуктах харчування та питних водах запропоновано низку методик з використанням йон-селективних електродів, рентген-флуоресценції, мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою, атомно-абсорбційної та електронної спектрометрії [1]. Йод визначають також каталітичними спектрофотометричними методами, що не потребують складного лабораторного обладнання та є задовільними за чутливістю [2—6], наприклад, ферум (III)-нітрито-тіоціанатним методом на основі каталітичної дії йодиду на руйнування забарвленого комплексу $FeSCN^{2+}$. За даними роботи [4]

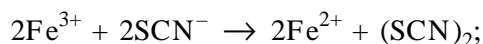
метод ґрунтується на перебігу реакції:



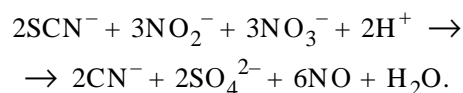
Надмір феруму (III) визначають утворенням та фотометруванням ферум (III)-тіоціанатного комплексу:



Йодид [4] також каталізує перебіг редокс-реакцій між Fe^{3+} і SCN^- та NO_2^- і SCN^- :



$2NO_2^- + 2SCN^- + 4H^+ \rightarrow 2NO + (SCN)_2 + 2H_2O$
чи реакцій за участю тіоціанату, нітриту та нітрату [5]:



Проте агресивне середовище і висока концентрація реагентів у розчинах зразків після пробопідготовки не завжди є придатними для визначення аналіту.

Мета роботи — поєднання сухої, з використанням K_2CO_3 , високотемпературної мінералізації зразків з органічною матрицею на прикладі сухого і свіжого молока та наступного визначення у водних розчинах проб загального йоду у формі йодиду за кінетичною ферум (III)-нітрито-тіоціанатною реакцією.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Реагенти мали кваліфікацію х.ч. або ч.д.а. Розчини готували на дистильованій воді. Стандартний розчин йодиду калію (1 мг Г/мл) готували розчиненням 1.3073 г KI в колбі ємністю 1000 мл і зберігали його в склянці з темного скла у затемненому місці. Робочий розчин йодиду калію (100 мкг Г/мл) готували безпосередньо перед викори-

станням розбавленням водою стандартного розчину в 10 разів. Розчини інших реагентів (0.024 М KSCN, 0.24 М KNO₂, 30 %-й та 6 %-й розчини K₂CO₃ і 0.173 М (NH₄)Fe(SO₄)₂·12H₂O в 2.4 М HNO₃) готували за загальноприйнятими методиками.

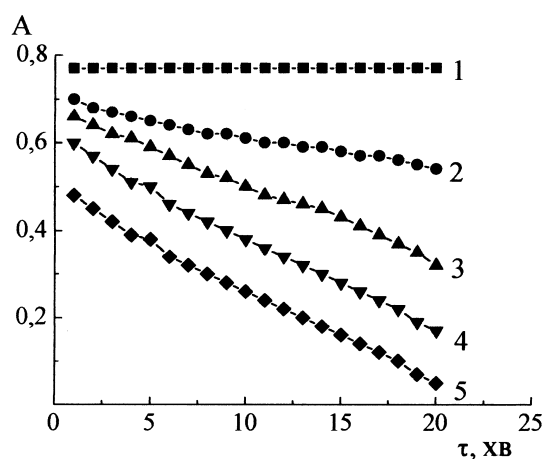
Оптичну густину розчинів реєстрували на спектрофотометрі СФ-26 у кюветах з товщиною світлопоглинаючого шару 10 мм. У роботі використано також водяну баню з контактним термометром та муфельну піч з терморегулятором.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Перебіг ферум (III)-нітридо-тіоціанатної реакції залежить від кислотності середовища, концентрації реагентів, порядку їх додавання, температури та заважаючих іонів. Концентрації реагентів підбирали таким чином, щоб оптична густина розчинів при побудові градієнтного графіка змінювалася в межах 0.8—0.05.

Встановлено, що при збільшенні кислотності середовища, при сталому вмісті йодиду та концентрації інших реагентів аналітичний сигнал зменшується, тобто швидкість реакції збільшується. Максимальна кислотність середовища обмежується верхнім діапазоном вмісту йодиду, що визначається. При зменшенні кислотності середовища поряд з уповільненням каталітичної реакції може відбуватися гідроліз феруму (III) в складі галуни як реагента. При зростанні концентрації тіоціанату оптична густина розчинів збільшується, тобто збільшується вміст в системі ферум (III)-тіоціанатного комплексу, на фоні надміру якого утруднюється моніторинг каталітичної реакції. При концентрації тіоціанату, що є нижчою за оптимальну, оптична густина розчинів зменшується внаслідок неповного зв'язування феруму (III) в забарвлений комплекс. Збільшення концентрації NaNO₂ приводить до прискорення реакції між ферумом (III) та ніритом чи ніритом і тіоціанатом, а отже, до зменшення аналітичного сигналу при сталому вмісті йодиду. Зростання концентрації феруму (III) уповільнює реакцію, імовірно, внаслідок домінування окисно-відновної реакції між ферумом (III) і ніритом та зменшенням ступеня перетворення тіоціанату під впливом нітриту. Оптимальними для перебігу досліджуваної реакції за кімнатної температури при вмісті йодиду в межах 0—20 мкг/10 мл виявилися такі концентраційні умови: C_{HNO₃}=0.5; C_{KSCN}=2.4·10⁻³; C_{Fe(III)}=0.035; C_{NaNO₂}

=0.005 М. Як впливає з оптимальних концентраційних умов, ферум (III) має бути у надлишку порівняно з вмістом інших реагентів. Оптимальним виявився такий порядок зливання розчинів: до розчину, що аналізують, додають тіоціанат, далі кислий розчин феруму (III), що одночасно створює оптимальну кислотність середовища, і останнім додають розчин нітриту, який запускає перебіг каталітичної реакції.

Швидкість перебігу кінетичних каталітичних реакцій суттєво залежить від температури. При зростанні температури розчинів каталітична реакція суттєво прискорюється, що зумовлює підвищення чутливості визначення йодиду. Проте ускладненням каталітичних спектрофотометричних методик аналізу, у разі виконання їх ручним способом, є велика швидкість знебарвлення розчинів [6], що впливає на відтворюваність результатів аналізу. З огляду на це та для зручності роботи, а також враховуючи дані літератури з середнього вмісту загального йоду в свіжому молоці, для подальших досліджень нами обрано кімнатну температуру.



Кінетичні криві реакції окиснення тіоціанату ніритом у присутності йодиду, мкг I⁻ в 10 мл: 1 — 0; 2 — 5.0; 3 — 10; 4 — 20; 5 — 30 (C_{KSCN}=2.4·10⁻³, C_{NaNO₂}=0.05, C_{Fe(III)}=0.035, C_{HNO₃}=0.5 М; t=24 °C; λ=490 нм).

На рисунку, як приклад, наведено типові кінетичні криві перебігу кінетичної реакції в присутності та за відсутності йодид-іонів за кімнатної температури (24 °C). Видно, що впродовж 20 хв спостерігається прямолінійна залежність між значенням оптичної густини розчинів і концентрацією йодиду.

У разі сухої високотемпературної пробопід-

готовки як озолуючі реагенти, найчастіше використовують гідроксиди чи карбонати лужних металів. З огляду на те, що йодид калію є менш летким при високих температурах порівняно з йодидом натрію, що утворюються при мінералізації проб, перевагу надають КОН чи K_2CO_3 . У роботі пробопідготовку зразків з метою руйнування органічної матриці та введення усіх форм йоду в йодид здійснювали модифікованою сухою високотемпературною лужною мінералізацією в закритих порцелянових тиглях з використанням поташу K_2CO_3 та сульфату цинку $ZnSO_4$ [7]. Для цього до 10–20 мл зразка свіжого молока в порцеляновому тиглі додавали 2 мл 30 %-го розчину K_2CO_3 і 1 мл 10 %-го розчину $ZnSO_4$. Суміш висушували, тигель накривали кришкою і в муфельній печі поступово впродовж 90 хв нагрівали до 450 °С і витримували зразок за цієї температури ще 1 год. Після охолодження сухий залишок змочували кількома краплями дистильованої води і процедуру озолення повторювали. Залишок обробляли водою при ретельному перемішуванні скляною паличкою впродовж 15 хв і переносили в пробірку. Тигель ополіскували водою, промивну воду вносили в ту ж пробірку і об'єм суспензії доводили водою до 10 мл. Суспензію інтенсивно перемішували впродовж 15 хв і центрифугували. Осад відкидали, а розчин аналізували. Розчин аналіту був 6 %-м відносно K_2CO_3 . Оскільки аналітична реакція перебігає в кислому розчині, то для підтримання сталої кислотності середовища розраховану кількість поташу вносили в розчини при побудові градувальних графіків.

Визначенню йоду у формі йодиду в модельних розчинах без пробопідготовки не заважають при кратних масових надмірах: 100000 — Ca, Mg, Zn; 10000 — Mn(II), Cu(II), Ni, Al, PO_4^{3-} , F^- ; 1000 — Cd, Vg^- . Після описаної вище обробки відбувається повна мінералізація проб і руйнування інших компонентів, здатних вступати в редокс-реакції з компонентами каталітичної системи. Крім того, мікрокількості більшості металів у вигляді їх гідроксидів чи основних солей збираються на малорозчинних сполуках цинку як колектори та відокремлюються від розчину

Результати визначення йоду в зразках молока, виробленого в зимово-весняний період ($n=3$, $P=0.95$)

Проба	Г, мкг /л		S_r , %
	Введено	Знайдено	
"Лукавиця", м. Обухів	0	98.8	0.11
	10.0	107	0.13
Слов'яночка "Вімм-Білл Данн"	0	95.0	0.12
	10.0	104	0.15
"Кагма", м. Кагарлик	0	84.9	0.13
	10.0	95.2	0.14
Стандартний зразок сухого молока (Бельгія), що містить (5.00 ± 0.14) мкг I/г	0	(5.00 ± 0.15) мкг I/г	0.15

аналіту центрифугуванням чи фільтруванням.

Для поєднання методики пробопідготовки і наступного визначення, тобто для дотримання однакової кислотності середовища при побудові градувального графіка і при визначенні аналіту, у разі побудови градувального графіка в кожний розчин вносили таку кількість K_2CO_3 , що міститься в аліквотній частині розчину проби. При визначенні йоду в кожний розчин додавали таку кількість води, що відповідає максимальному об'єму стандартного водного розчину йодиду, який вноситься при побудові градувального графіка.

Для побудови градувального графіка у пробірки місткістю ~15 мл вносили від 0 до 1.2 мл робочого розчину йодиду калію (100 мкг Г/мл) і воду до загального об'єму 1.2 мл. Далі в кожному пробірку додавали 3.8 мл 6 %-го розчину K_2CO_3 , 1 мл 0.024 М KSCN, 2 мл 0.173 М $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ в 2.4 М HNO_3 , 2 мл 0.0024 М $NaNO_2$. Загальний об'єм кожного розчину становив 10 мл. Розчини перемішували і пробірки занурювали у водяну баню при температурі 60 °С. Через 30 хв для зменшення швидкості реакції пробірки опускали у водно-льодяну баню і через 10 хв реєстрували оптичну густину розчинів при $\lambda=460$ нм.

Загальний вміст йоду в зразках молока визначали наступним чином. У пробірки місткістю приблизно 15 мл вносили від 0 до 3.8 мл розчину проби молока після пробопідготовки і 6 %-го розчину K_2CO_3 до загального об'єму розчинів 3.8 мл. Далі в кожному пробірку додавали по

1.2 мл води, 1 мл 0.024 М розчину KSCN, 2 мл 0.173 М $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в 2.4 М HNO_3 , 2 мл 0.0024 М NaNO_2 . Загальний об'єм кожного розчину становив 10 мл. Розчини перемішували і далі діяли, як при побудові градууювального графіка.

Запропоновану методику використано для визначення вмісту загального йоду в зразках свіжого молока вітчизняного виробництва та в стандартному зразку сухого молока (таблиця). Метрологічні характеристики методики перевірено методом "введено—знайдено". При аналізі вказаних об'єктів відносно стандартне відхилення не перевищувало 0.15. Вміст загального йоду в зразках свіжого молока вітчизняного виробництва не перевищував рекомендований в країнах Євросоюзу (<100 мкг/мл).

ВИСНОВКИ. Оптимізовано високотемпературну методику пробопідготовки зразків молока та умови перебігу ферум (III)-нітрито-тіоціанатної реакції, що каталізується йодидом, за кислотністю середовища, концентрацією та порядком додавання реагентів. Для дотримання однакової кислотності середовища при побудові градууювального графіка і при визначенні аналіту у разі побудови градууювального графіка в кожний розчин рекомендовано вносити таку кількість K_2CO_3 , що міститься в аліквотній частині розчину проби, а при визначенні йоду — таку кількість води, що відповідає максимальному об'єму стандартного водного розчину йодиду,

який вноситься при побудові градууювального графіка. Правильність методики перевірено методом "введено—знайдено" та аналізом стандартного зразка сухого молока.

РЕЗЮМЕ. Осуществлено сочетание сухой, с использованием K_2CO_3 , высокотемпературной минерализации проб с органической матрицей на примере молока с последующим определением общего иода в форме иодида кинетическим ферум (III)-нитритотиоцианатным методом.

SUMMARY. Implemented a combination of dry high-temperature sample preparation of samples with the organic matrix in the case of milk and the subsequent determination of total iodine in the form of iodide by kinetic ferum (III)-nitrito-thiocyanate method.

ЛІТЕРАТУРА

1. Дрозд А.В., Лобойченко В.М., Тишакова Т.С. // Журн. аналит. химии. -2011. -**66**, № 2. -С. 135—138.
2. Tanaka A., Obata K., Deguchi T. // Anal. Sci. -1986. -**2**, № 2. -P. 197—198.
3. Трохименко О.М., Зайцев В.М. // Журн. аналит. химии. -2004. -**59**, № 5. -С. 491—494.
4. Nogueira A.R., Mockiuti F., Souza G.B., Primavesi O. // Anal. Sci. -1998. -**14**. -P. 559—564.
5. Moxon R.E. // Analyst. -1984. -**109**. -P. 425—430.
6. Moxon R.E., Dixon E.J. // Ibid. -1980. -**105**. -P. 344—352.
7. Шкадаускене О.П., Шкадаускас Ю.С. // Журн. аналит. химии. -2001. -**56**, № 2. -С. 192—194.