

O ODREĐIVANJU MIKROKOLIČINA JODA U KUHINJSKOJ SOLI

B. Rogina i M. Urch-Horvat

U vezi s pojavom endemične gušavosti u nekim našim krajevima, pokrenuto je pitanje potrebe dijeljenja jodirane soli pučanstvu tih krajeva. Organizacija raspodjele jodirane soli pučanstvu zahtijevala je, da se odabere najprikladnija metoda, kojom bi se mogle odrediti one male količine joda, koje se nalaze u jodiranoj soli. Traženje takove metode dovelo je do podrobnijeg studija čitavog niza analitičkih postupaka za određivanje joda u raznom materijalu kao tlu, zraku, vodi i organskom materijalu čovječjeg, životinjskog i biljnog podrijetla.

Kod toga studija privukla je naročitu pažnju zbog svoje jednostavnosti i brze provedbe u novijoj literaturi često spominjana metoda za određivanje malih količina joda u soli od Gronowera i Wahnlicha. Oni uzimaju 100 grama soli, koju otope u 500 ccm vode i filtriraju. 100 ccm filtrata doda se 1 ccm normalne otopine HCl i 1 ccm bromne vode, kako bi se u soli sadržani jodid oksidirao u jodat. Da se istjera suvišan brom, kuha se tekućinu 10 minuta na otvorenom plamenu. Isparena se voda povremeno nadoknađuje. Nakon završene oksidacije tekućina se ohladi na cca 10° i doda joj se 1,5 ccm 85%-tne fosforne kiseline i 0,2 g kalijeva jodida. Ostavi se da stoji tri minute u tami, a onda se titrira sa 0,004 n otopinom natrijevog tiosulfata.

Da utvrdimo uporabivost i točnost ovog načina određivanja joda, morali smo najprije eksperimentalno ispitati metodu po v. Fellenbergu, jer gore naveden postupak Gronowera i Wahnlicha samo je modifikacija te klasične metode. Naši rezultati kod određivanja joda u vrlo razrijeđenim otopinama kalijeva jodida poznatih koncentracija, unatoč točnog pridržavanja v. Fellenbergovih propisa, nisu zadovoljavali, pošto je često nađena manja količina joda, nego što je bila uzeta u postupak.

I Gronower i Wahnlich¹⁾ podvrgli su metodu v. Fellenberga kao i svoju modifikaciju, kritici, pa spominju nedostatke ove metode, kao teško raspoznavanje konačne točke titracije, neistovjetnost kemijskih zbivanja i nejednolikost koncentracije otopina kod određivanja titra s jedne strane kao i u samom analitičkom postupku s druge strane.

Prvi nedostatak t. j. teško raspoznavanje prelazne točke kod titracije izbjegli smo zamjenom titrimetrije osjetljivijim foto-

¹⁾ Z. Unters. Lebensm., 61, 306 (1931).

metrijskim mjerenjem, koje je uobičajeno kod kliničkih pretraga ove vrsti, a sastoji se u mjerenju intenziteta boje, koja nastaje uslijed reakcije hidroksil-amina, koji reducira oslobođeni jod:



Nastali nitrit sa sulfanilnom kiselinom i α naftil-aminom daje azo boju. No i nakon ove zamjene, koja isključuje prigovore titrimetrijskog mjerenja, nismo mogli postići kvantitativne rezultate, koji bi zadovoljavali. Uzroci preniskih rezultata nisu prema tome mogli biti nedostatci, koje su istakli Gronow er i W o h n l i c h, već mora da su sasma druge prirode, koje čini se da autori nisu uočili. Tražeći tome uzrok pripravili smo dvije otopine: vrlo razrijeđenu otopinu joda i otopinu kalijeva jodida poznate koncentracije. Ove otopine su nam služile kod daljnjih ispitivanja kao standard otopine. Uzeli smo razni broj ccm t. j. razne količine joda, oksidirali bromom i onda mjerili fotometrijski.

T a b e l a 1

Otopina joda:							
γ joda teoretski	5	7,5	10	20	30		
γ joda nađeno	4,9	7,0	10	19,50	29,6		
Otopina kalijeva jodida:							
γ joda teoretski	3,75	5,63	7,5	15,08	22,5	30	
γ joda nađeno	4	4,6	5,2	15,1	19	25,7	

Kako se već vidi iz tabele 1., rezultati naših ispitivanja bili su u toliko interesantni, što su nađene količine joda nakon oksidacije otopine joda bromnom vodom praktički bile uvijek jednake uzetoj količini, dok su količine joda nakon oksidacije otopine kalijevog jodida većinom bile preniske. Rezultati ovakvog našeg ispitivanja pokazali su, da oksidacija joda u vrlo slabim koncentracijama teče uvijek kvantitativno u smislu $\text{J}_2 \rightarrow \text{JO}_3'$, a oksidacija $\text{J}' \rightarrow \text{JO}_3'$ često puta nije kvantitativna. Prema tome smo smatrali, da će i rezultati kod praktičke primjene ove analitičke metode biti točni onda, kad u vodenoj otopini neće jod biti u obliku J' nego će sav biti kao J_2 .

Ovo naše analitičkim radom stečeno iskustvo podudara se s mišljenjem S k r a b a l a i B u c h t e, koji drže, da otapanjem joda u vodi ne nastaju jod-joni. Oni navode, da se elementarni jod vjerojatno već od same hidrolize u vodenoj otopini disocira: $\text{J}_2 \rightleftharpoons \text{J}' + \text{J}'$, ali da J' prelazi u JO' odnosno JOH , a da onda reakcija teče dalje: $\text{JOH} + \text{H}' + \text{J}' \rightleftharpoons \text{J}_2 + \text{H}_2\text{O}$. To drugim riječima znači, da u vodenoj otopini joda doista nema jod-jona, nego je sav jod u elementarnom stanju.

Ponašanje jodida u vodenoj je otopini drugačije. Poznato je, da kod otapanja jodida u vodi nastaje J' i nedisocirana molekula J_2 . Taj J' adira nedisociranu molekulu J_2 , pa nastaje trijodid-jon, koji nije drugo no pojačan jod-jon sa neutralnim dijelom J_2 : $J' + J_2 \rightleftharpoons J_3'$. Veza između J_2 i jod-jona vjerojatno je labava. Ovaj se J_2 po našem mišljenju daje kvantitativno oksidirati bromom, a J' često puta izbjegne oksidaciji i zbog toga nastaju spomenuti gubitci kod kvantitativnog određivanja.

Kako se u pratičkom analitičkom radu susrećemo najčešće s jodom u obliku jodida, razumljivo je, da smo pokušali izbjeći netočnost i nesigurnost ovakovog određivanja. Bilo je potrebno da se na neki način, prije oksidacije razređenih otopina jodida s bromom, prevedu one male količine jod-jona kvantitativno u jod. Tu nam je korisno poslužilo poznato svojstvo natrijeva nitrita, koji u sumporno kiseloj otopini djeluje kao slabi oksidans i gotovo trenutno slobađa jod iz jodida. Oksidacija s bromom teče dalje bez ikakvih smetnja.

Tabela 2

Uzeto ccm otopine KJ:	0,5	1	1,5	2	3	5	10
γ joda teoretski:	3,75	7,5	11,25	15,08	22,5	37,5	75
titrimetrijskim mjerenjem							
nađeno γ joda:	—	7	9,6	14,2	20	35,6	74
fotometrijskim mjerenjem							
nađeno γ joda:	3,65	7,2	10,95	14,6	21,7	36,8	73,5

Tabela 3

Smjesa otopina KJ i joda

otopina KJ sa γ joda teoretski:	2,48	4,8	7,28	9,6	24,0
otopina joda sa γ joda teoretski:	5,6	11,2	16,8	22,4	56,0
ukupno γ joda teoretski:	8,08	16,0	24,08	32,0	80,0
nađeno γ joda:	7,9	15,7	24	31,8	80,5

Rezultati nakon primjene natrijeva nitrita, kako se vidi iz tabela 2 i 3, zadovoljavaju bez obzira, da li se dobivene količine joda mjere titrimetrijski ili fotometrijski.

Ti su nas povoljni rezultati ponukali, da primijenimo tu oksidaciju J' kao i fotometrijsko mjerenje kod određivanja mikrokoličina joda u soli.

Prema tome preporučamo za određivanje mikrokoličina joda u soli slijedeće reagense i postupak.

Reagensi:

- 1) 2n/ sumporna kiselina
- 2) otopina natrijeva nitrita u razređenju cca 0,1 : 5
- 3) svježe priređena bromna voda
- 4) acidum aceticum glaciatale

- 5) hidroksilamin: u 105 ccm destilirane vode otopi se 0,9 g sulfanilne kiseline uz lako zagrijavanje. Tome se dodaje 15 ccm normalne otopine hidroksilamina (16,4 g /NH₂OH/2 · H₂SO₄ na 100 ccm vode) i 30 ccm reagensa pod 4.
- 6) α naftilamin: u 500 ccm destilirane vode, koja kuha, uspe se 3 g naftilamina i pusti da kuha nekoliko minuta. Vruća se otopina filtrira i filtratu dodaje 25 ccm reagensa pod 4. Upotreba reagensa vremenski je ograničena. Reagens se mora čuvati u tamnoj boci. **Bilješka:** Ako su reagensi pod 5 i 6 čisti i dobro priređeni, onda se 2 ccm reagensa pod 5 kod dodatka 2 ccm reagensa pod 6 ne oboje.
- 7) Kalijev jodid.

Postupak:

50—100 grama ispitivanog uzorka soli otopi se u 200—250 ccm vode. 100 ccm otopine zakiseli se sa 2—3 kapi sumporne kiseline, dodaje se 3—4 kapi natrijeva nitrita i ostavi da stoji 1—1,5 minute. Zatim se dodaje svježe bromne vode, dok otopina ne poprimi tamno žutu boju. Opet se ostavi da stoji 5 minuta; a zatim se kuha 7—10 minuta na jakom plamenu, da se potpuno istjera brom. Nakon ohlađenja dodaje se 1 ccm octene kiseline, 3 ccm hidroksilamina i mali kristalić kalijeva jodida. Promiješa se i pusti stajati 10 minuta. Iza tog vremena dodaje se 1 ccm naftilamina, a nakon 15 minuta napuni se kiveta sa debljinom sloja od 3 cm i čita ekstinkcija na Pulfrichovom fotometru kroz zeleni filtar S₅₃.

Izračunavanje:

50 g soli otopljeno u 250 ccm vode. Od toga je uzeto 100 ccm i nakon završene analitičke pripreme očitana je ekstinkcija za 10 ccm ove otopine $E = 0,09$. Prema tome u analiziranoj soli je nađeno: $0,09 \cdot \text{faktor } 7,3 \cdot 2,5 \cdot 2 \text{ t. j. } 32,8 \gamma \text{ joda u } 100 \text{ g soli, odnosno } 328 \gamma \text{ joda u } 1 \text{ kg.}$

Na ovaj je način određen jod u uzorcima natrijeva hlorida, koje smo imali u našem laboratoriju. Rezultate ovog rada saobrli smo u tabeli 4.

Tabela 4

Uzorak	U 100 g soli nađeno γ joda	
	fotometrijskom metodom	titrimetrijskom metodom
Sol pro anal.	10,0	—
Sol pro anal. 10 god. stara	94,9	96
Sol iz zagrebačke prodaje	32,8	30,7
Morska sol iz Stona	47,4	45,5
Sol od UNRRA-e	21,9	25,2
Jodirana sol	176,9	180

U svima analiziranim uzorcima soli našli smo više ili manje joda, pa i u onoj pro analysi. Interesantno je, da je baš ova sadržavala više joda nego morska sol iz Stona. Jodirana pak sol, koju smo imali stranog je podrijetkla i bila je u omotu, na kojem se moglo opaziti, da je ležao u vlažnom skladištu, što je vjerovatno uzrokovalo gubitak joda.

HIGIJENSKI ZAVOD
ZAGREB

Primljeno 26. travnja 1948.

ABSTRACT

Determination of small amounts of iodine in iodized table salt

by

B. Rogina and M. Urch-Horvat

Determinations of iodine in iodized table salt according to the methods of v. Fellenberg and Gronow and Wohnlich usually give too low results due to the fact, that in very dilute solutions iodide ion is only incompletely oxidized to iodate ion by bromine. Elementary iodine, however, is under similar circumstances completely oxidized. The authors therefore set the iodine in the solution free by means of sodium nitrite in presence of sulfuric acid and oxidize it then to the iodate ion by bromine.

The procedure is as follows: 50—100 g of the iodized table salt is dissolved in 200—250 c. c. of water, filtered and 100 c. c. of the filtrate acidified with 2—3 drops of sulfuric acid and 3—4 drops of a 2% solution of sodium nitrite added. After 1—1½ minutes freshly prepared bromine water is added until the solution retains a deep yellow colour. After 5 minutes the solution is boiled for 7—10 minutes, until all bromine is driven out. When the solution has cooled down to room temperature 1 c.c. of acetic acid, 3 c.c. of hydroxylamine and a crystal of potassium iodide is added and left standing for 10 minutes, when 1 c.c. of a 0,6% α -naphthylamine solution is added. After another 15 minutes the developed colour is determined by means of a Pulfrich spectral photometer using the green filter S₃₅.

INSTITUTE OF HYGIENE
ZAGREB (CROATIA)

[Received, April 26, 1948]