

放大化学反应法测定食盐中的微量碘

林金华*, 李 星

(厦门大学化学化工学院 厦门大学化学实验教学示范中心 厦门 361005)

摘 要: 依据碘离子的还原性和单质碘的氧化性原理, 建立一种食盐中微量碘的放大化学反应测定方法。食盐中微量碘经饱和氯水定量氧化后^[1], 在间接碘量法测定条件下, 方法的灵敏度倍增至 36 倍, 滴定的线性范围为 0 - 4 μg/mL, 回归方程为: $A = 3.5104c + 0.0311$, $R^2 = 0.9992$, 方法的回收率为 100.3% ~ 102.6%, 相对标准偏差 (RSD) 为 1.48%, 测得食盐中含碘量为 19.4 μg/g。

关键词: 微量碘; 放大反应; 36 倍; 间接碘量法

碘是人体必需的微量元素之一。人体缺碘能引起甲状腺肿大, 身体免疫功能下降等症状^[2]。因而在人们的日常生活中, 每天摄入一定量的碘是非常必要的, 将碘加入食盐中是一个很有效的方法。通常是将碘化钾或碘酸钾加入食盐中以达到补充碘的目的。食盐中碘的含量 (以 I 计算) 一般为 20 ~ 50 μg/g^[3]。鉴于摄入微量碘对身体健康是有益的, 微量碘测定方法的研究日益引起人们的关注。目前测定食品中的微量碘通常利用仪器分析的方法, 包括光化学分析法、电化学分析法、色谱法等^[4]。文章依据碘离子的还原性和单质碘的氧化性原理, 食盐中的微量碘经饱和氯水氧化定量转化为碘酸根, 改进了传统上采用饱和溴水氧化碘离子的分析条件, 煮沸除去过量的氯气后, 加入过量碘化钾并用磷酸酸化, 然后以淀粉为指示剂, 用硫代硫酸钠标准溶液滴定析出的单质碘。由于 1 mol 碘离子消耗滴定剂硫代硫酸钠 6 mol, 反应扩大 6 倍, 其灵敏度提高 6 倍。本文将析出的单质碘暂不用硫代硫酸钠滴定, 而是用三氯甲烷溶液萃取至有机相, 然后用 pH = 12 的氢氧化钠溶液反萃取至水相, 继续用饱和氯水氧化。这时由原来样品中 1 mol 碘离子析出 3 mol 的单质碘被氧化成 6 mol 的碘酸根, 继续用间接碘量法滴定, 消耗滴定剂硫代硫酸钠 36 mol, 如此灵敏度倍增至 36 倍。本文研究了放大化学反应法测定食盐中的微量碘^[5], 旨

在建立一种经济、快速、简便的加碘盐中微量碘放大化学反应测定方法。

1 实验部分

1.1 仪器设备

DHG - 9030 型电热恒温鼓风干燥箱; AL104 电子天平; 10mL 微量滴定管; 氯气制备与收集玻璃仪器一套。

1.2 药品和试剂

硫代硫酸钠; 碘酸钾; 淀粉; 碘化钾; 磷酸; 三氯甲烷; 氢氧化钠; 碳酸钠等所有试剂均为分析纯, 水均为超纯水 (pH 7.2, 电阻率 1.82×10^7)。

1.3 标准溶液配制

0.1 mol/L 硫代硫酸钠: 称取 2.5g 五水硫代硫酸钠, 加入 100mL 新煮沸并冷却的超纯水, 完全溶解后加入 0.1g 碳酸钠, 搅拌均匀后移入棕色试剂瓶中, 将此溶液置于暗处贮存, 3 - 5 天后标定使用。

2×10^{-3} mol/L 硫代硫酸钠溶液: 取 20mL 0.1 mol/L 硫代硫酸钠溶液, 加 980mL 超纯水, 搅拌均匀后移入棕色试剂瓶中, 摇匀备用。

3.333×10^{-3} mol/L 碘酸钾标准溶液: 准确称取经 180 °C 烘干 2h 的碘酸钾基准物 0.1783g, 用少量超纯水溶解后, 定溶于 250mL 容量瓶。使用前将此标液用超纯水再次稀释 10 倍, 得 3.333×10^{-4} mol/L 碘酸钾标准溶液。

* 基金项目: 本文系国家基础科学人才培养基金项目 (J0630429) 资助

作者简介: 林金华 (1953 -), 男, 讲师; E-mail: jinhual@xmu.edu.cn

硫代硫酸钠溶液标定:移取 25.00mL 3.333×10^{-4} mol/L 碘酸钾标准液三份,分别加入 5mL 1% 碘化钾、5mL 1mol/L 硫酸溶液,立即用硫代硫酸钠溶液滴定至淡黄色,加入 2mL 1% 淀粉指示剂,继续滴定至蓝色消失即为终点,平均消耗硫代硫酸钠 24.88mL,计算得硫代硫酸钠平均浓度为 2.009×10^{-3} mol/L,平均相对偏差为 0.07%。

500 μ g/mL 碘化钾标准溶液:准确称取经 108 烘干 1.5h 的碘化钾基准物 0.1636g,用少量超纯水溶解后,定溶 250mL。使用前将此标准液用超纯水再次稀释 10 倍,得 50 μ g/mL 碘化钾标准溶液。

2 μ g/mL 标准碘离子溶液:移取 4.00mL 含 50 μ g/mL 碘化钾标准溶液定容至 100mL。

淀粉溶液:使用前当天配制。

饱和氯水制备:称取一定量二氧化锰固体于 250mL 带支管的圆底烧瓶中,装配好气体发生装置并检查系统的气密性后,通过分液漏斗加入 100mL 浓盐酸,并用酒精灯加热,将反应生成的氯气用导气管通入装有 30mL 超纯水的棕色试剂瓶中,待反应生成氯气达到饱和时停止加热。饱和氯水应当天制备,并于当天使用,以确保其有效氯气浓度。

1.4 实验方法

移取一定量的标准溶液或样品溶液分别加入 1mL (1+2) 磷酸溶液,饱和氯水 6 滴,摇匀静置 5 min 后,加热煮沸 2 min 并取下。冷却后加入 1mL 1% 碘化钾和 1mL (1+2) 磷酸溶液,混匀后转移到分液漏斗中,随即加入 10mL 三氯甲烷,充分振荡。静置分层后,取有机相转移到另一分液漏斗,加入 30mL pH = 12 的氢氧化钠溶液,充分振荡。静置分层后,取水相移入锥形瓶中,加入 1mL (1+2) 磷酸溶液,滴加饱和氯水 6 滴,摇匀静置 5 min 后,加热煮沸 2 min 并取下。冷却后加入 1mL 1% 碘化钾溶液,混匀后立即用 2.009×10^{-3} mol/L 硫代硫酸钠溶液滴定至淡黄色,加入 2mL 1% 淀粉指示剂,继续滴定至蓝色消失即为终点,记录消耗硫代硫酸钠溶液的体积。

1.5 样品前处理

从本地超市购回的加碘食盐样品经充分混匀后,于 108 烘干 2h 后备用。

2 结果与讨论

2.1 萃取的完整性实验

移取 25.00mL 2 μ g/mL 标准碘离子溶液,用 10mL 三氯甲烷进行第一次萃取,余下的水相再用

10mL 三氯甲烷进行第二次萃取,将再次萃取的有机相分别按实验方法测定。结果表明:第一次萃取的碘离子为 1.94 μ g/mL,其萃取率为 97%;第二次萃取的碘离子为 0.096 μ g/mL,其萃取率为 4.8%。由此可见,本实验只要一次萃取,其测定结果可达到微量分析的要求。

2.2 反萃取溶液最佳 pH 值的选择

分别配制 pH = 9、10、11、12、13 反萃取用氢氧化钠溶液 5 份,各加入 25.00mL 2 μ g/mL 标准碘离子,按实验方法测定,结果表明,pH = 12 时碘离子的实测值为 1.87 μ g/mL,与标准值 2 μ g/mL 较接近。故本方法以 pH = 12 的氢氧化钠溶液作为最佳 pH 值的选择。

2.3 反萃取的完整性实验

分别移取 25.00mL 2 μ g/mL 标准碘离子溶液,用 10mL 三氯甲烷萃取,然后对萃取有机相先后用 30mL pH = 12 的氢氧化钠溶液反萃取两次,对两次反萃取至水相的溶液分别按实验方法测定。结果表明:第一次反萃取的碘离子为 1.93 μ g/mL,其反萃取率为 96.5%。第二次无测定值,其反萃取率为 0。由此可见,本实验只要一次反萃取即可达到要求。

2.4 标准曲线的绘制

准确移取 50 μ g/mL 碘化钾标准溶液 0; 0.5; 1.00; 1.50; 2.00; 2.50; 3.00; 4.00mL 分别于 50mL 容量瓶中,用超纯水稀释至刻度,摇匀,使其标准碘离子浓度分别为 0; 0.5; 1.00; 1.50; 2.00; 2.50; 3.00; 4.00 μ g/mL。分别从中移取 25.00mL 标准碘离子溶液,按实验方法测定,以标准碘离子浓度为横坐标,消耗硫代硫酸钠溶液的体积为纵坐标作图,得回归方程 $A3.5104c + 0.0311$, $R^2 = 0.9992$, 碘离子线性范围为 0 ~ 4 μ g/mL。

2.5 食盐中微量碘的测定

准确称取 2.5000g 样品 5 份分别于锥形瓶中。各加入超纯水 25mL 使样品完全溶解,摇匀,按实验方法测定。结果见表 1。

表 1 食盐中微量碘的测定结果

序号	测定值 / (μ g/g)	平均值 / (μ g/g)	RSD / %
1	19.2		
2	19.4		
3	19.6	19.4	0.82
4	19.3		
5	19.5		

计算式:

$$\text{食盐中含碘量 } / \mu\text{g/g} = \frac{CV \times 126.9 \times 1000}{2.500 \times 36}$$

式中: C —硫代硫酸钠溶液浓度 (mol/L);

V —消耗硫代硫酸钠溶液体积 (mL);

2.500—食盐样品质量 (g);

126.9—碘原子量;

36—放大反应的总倍数

依据计算式:求得加碘食盐中平均含碘为 19.4 $\mu\text{g/g}$,相对标准偏差 $RSD = 0.82\%$ 。

2.6 加标回收实验

称取 0.2000g 样品三份,用超纯水溶解后,分别加入 2 $\mu\text{g/mL}$ 标准碘溶液 2.50mL; 7.50mL; 15.00mL。按实验方法测定,计算回收率,结果见表 2^[6]。

表 2 加标回收实验结果

编号	加标前含碘量 / μg	加标量 / μg	加标后测得含碘量 / μg	回收率 /%	平均回收率 /%	RSD /%
1	3.9	5.0	9.03	102.6		
2	3.9	15.0	18.9	100.0	100.6	1.48
3	3.9	30.0	34.0	100.3		

由表 2 可知,在实验条件下,加标回收率在 102.6% ~ 100.3% 之间,平均回收率达 100.6%, RSD 为 1.48%。

以上结果表明:本文提出放大反应法测定加碘食盐中的微量碘。操作简便,重现性好,灵敏度高,对食品生产和卫生防疫监测中微量碘的测定具有一定实用价值。

参考文献

[1] 蔡维平. 基础化学实验 (一), 北京: 科学出版社,

2004. 312

[2] 中华人民共和国标准盐制盐工业通用试验方法. 碘离子的测定. X35GB/T130.25.7 - 1999

[3] 中国食品添加剂生产应用工业协会. 1999. 食品添加剂分析检验手册. 北京: 中国轻工业出版社, 212

[4] 王中一. 1983. 食品中碘的定量分析. 食品科学, 4(6): 35

[5] 薛宏基, 汤大卫, 丁贵平. 1995. 放大反应滴定法测定食品中的微量碘. 食品科学, 16(9): 53

[6] 赵二芳, 段晋峰. 分析试验室, 2008, 27(9): 94