

Afd. Meststoffen/Diervoeders 1982-04-02
Verslag 82.29 pr.nr. 505.0100

Onderwerp: Ontwikkeling jodiumbepaling

Verzendlijst: directeur, direktie V.K.A., sektorhoofd (3x), afdeling
Meststoffen en Veevoeders(3x), afd. Normalisatie (Humme)
Projektbeheer

VERSLAG 82.29

Projekt: Ontwikkeling methoden voor het bepalen van nutriënten in levensmiddelen

Onderwerp: Ontwikkeling jodiumbepaling

Doel:

Het ontwikkelen van een kwantitatieve bepaling van jodium in levensmiddelen.

Samenvatting:

De mogelijkheid is onderzocht om in veraste broodmonsters rechtstreeks het jodiumgehalte te bepalen m.b.v. de door jodium gekatalyzeerde Ce-As reactie.

Daarbij zijn verschillende smelten uitgetoet, is de mengvolgorde van de reagentia in de Ce-As-reactie onderzocht en is gekeken naar het nut van de Hg^+ toevoeging voor het verkrijgen van een blankowaarde.

Conclusie:

Momenteel is het slechts in een beperkt aantal gevallen mogelijk een redelijke meetwaarde te verkrijgen.

De oorzaak moet gezocht worden bij de verassing en/of de opwerking van de monsters.

Daarom wordt de stoomdestillatie volgens Oelschläger operationeel gemaakt om de verassings- en opwerkingsstap afzonderlijk te kunnen bestuderen. Tevens zal hiermee een, weliswaar bewerkelijke, referentiemethode beschikbaar komen om het jodiumgehalte in binnenkomende monsters te bepalen.

Verantwoordelijk: ir P. Hollman

Medewerker/Samensteller: ing. P. Kienhuis

Projektleider: ir P. Hollman

1 Algemene inleiding

In een eerder verschenen literatuuronderzoek (1) is bekeken, welke bepalingsmethodieken de meest gunstige perspectieven bieden voor de bepaling van jodium.

Besloten is toen, om de ionselektieve elektrode en de Ce-As reactie na een verassingsstap nader uit te werken.

In dit verslag worden een aantal experimenten met de Ce-As methode beschreven.

Bij het opzetten van een verslag over dit onderzoek is gekozen voor een opdeling in deelverslagen. Elk deelverslag gaat over een min of meer afgerond gedeelte van het gehele onderzoek.

2.1 Deelverslag 1

Voorbereidend onderzoek

2.1.1 Doel:

Ervaring opdoen met de Ce-As reactie.

2.1.2 Samenvatting:

In dit deelverslag wordt het onderzoek naar de te gebruiken reagens-samenstelling; de meetmethode; de ijklijn en het toepassen van kwik als middel voor het vervaardigen van een blanco beschreven.

2.1.3 Conclusie:

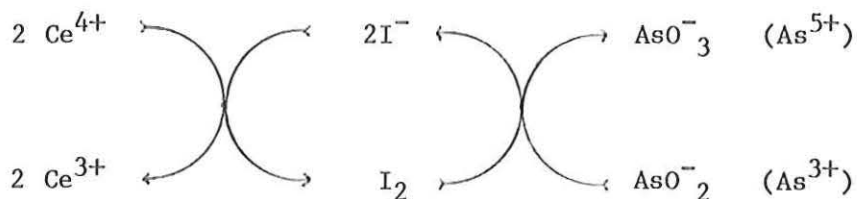
De ijklijnen van I^- en IO_3^- zijn recht bij het opnemen van de reactiesnelheid als transmissie.

Bij 25°C zijn ze recht tot een concentratie van $\pm 100 \mu\text{g I/l}$ en bij 35°C tot $\pm 80 \mu\text{g I/l}$ in de monsteroplossing. Het gebruik van Hg^+ als toevoeging voor het verkrijgen van een blankowaarde voldoet.

2.1.4 Inleiding:

Om te beginnen worden een aantal begrippen uitgelegd, die in het verslag steeds terugkomen.

Het reactiemechanisme:



Bovenstaand systeem, waarbij het jodium steeds wisselt tussen de negatieve en neutrale vorm, is algemeen aanvaard. Het verklaart goed, dat zowel het I^- als het I_2 katalytisch werkzaam zijn. Tevens wordt in het zure en reducerende milieu de IO_3^- -vorm snel gereduceerd tot I_2 , waardoor ook het jodaat mee bepaald wordt.

De reactie kan spectrofotometrisch bij 366 nm gevolgd worden, omdat het Ce^{4+} geel en het Ce^{3+} niet gekleurd is. Bij afwezigheid van jodium vindt een zeer langzame basisreactie plaats, die wat sneller wordt bij hogere temperaturen.

Bij het toevoegen van jodium wordt de reactie evenredig met de jodiumconcentratie versneld.

In het verleden was het gebruikelijk om de reagentia op een tijdstip $t=0$ aan elkaar toe te voegen en bij $t=20$ min de reactie te stoppen door het arseen te verwijderen.

Op deze manier worden 2 meetpunten verkregen. Het verschil tussen de beginmeetwaarde en de meetwaarde na 20 min is evenredig met de concentratie.

Dit systeem wordt tegenwoordig veel toegepast bij de geautomatiseerde bepalingen, zoals bv. met een auto-analyser.

Het is ook mogelijk de kleurafname als functie van de tijd m.b.v. een recorder te volgen. Op deze manier kan het reactieverloop zichtbaar gemaakt worden, waardoor de reactiesnelheid betrouwbaarder te meten is.

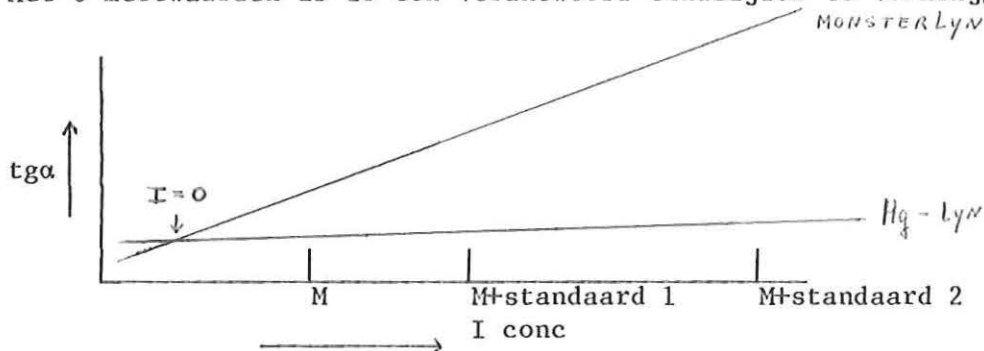
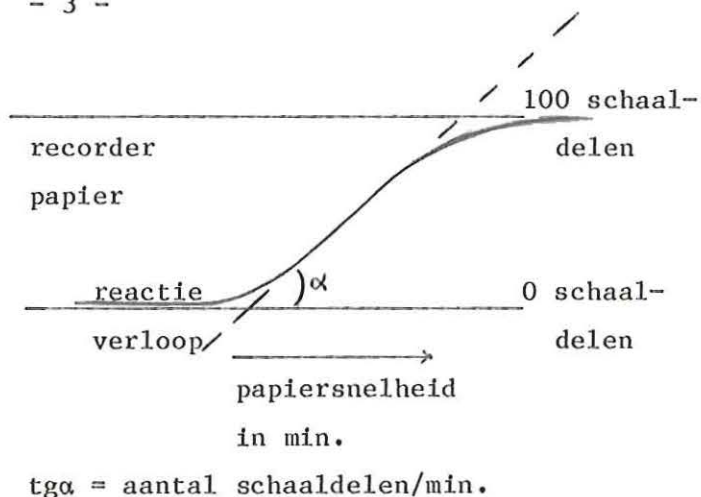
Vooraf aan het begin van de bepaling kunnen oxiderende of reducerende stoffen de reactie versnellen of vertragen. Tevens moet het jodaat nog gereduceerd worden voor het kan gaan werken.

Bij deze meetmethode is de $tg\alpha$ van de gemeten lijn op het recorderpapier (de reaktiesnelheid) evenredig met de jodiumconcentratie.

De laatste meettechniek wordt gebruikt bij het onderzoek.

Om invloeden vanuit de matrix te onderdrukken, wordt gebruik gemaakt van de standaardadditie techniek. Tevens wordt een blanko gerealiseerd door Hg^{+} toe te voegen aan het monster (2). Het jodium wordt enorm sterk gebonden aan het kwik en is als zodanig niet meer werkzaam.

Met 6 meetwaarden is zo een verantwoord eindcijfer te verkrijgen.



2.1.5 Reagentia

De samenstelling van het uiteindelijke reaktiemengsel komt neer op het samenvoegen van 3 reagentia:

Cerium reagens

Arseen reagens

Monster of standaard.

Afhankelijk van de meting kan daar nog een standaardadditie van jodide of jodaat bijkomen en/of een hoeveelheid kwik(I).

Besloten is om uit te gaan van de mengsels, die Lauber (3) gebruikt, omdat hij duidelijk blijkt geeft de samenstelling onderzocht en geoptimaliseerd te hebben.

2.1.5.1 Cerium reagens

0,2 g $(NH_4)_4 Ce(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$ (Cerium ammonium sulfaat) wordt opgelost in 40 ml 65% HNO_3 + 60 ml bidest + 4 ml 98% H_2SO_4 .

2.1.5.2 Arseen reagens

0,2 g As_2O_3 + 0,2 g KOH (één pellet) worden opgelost in een paar druppels water. Daarna wordt 50 ml bidest en 0,05 ml 36% HCl toegevoegd.

2.1.5.3 Standaarden

Standaardoplossing jodide van 10 ppm I.

Standaardoplossing jodaat van 10 ppm I ($\sim 13,8$ ppm IO_3^-).

Vanuit deze 2 oplossingen worden de werkoplossingen gemaakt.

Voor de standaardadditie:

500 μg I/l aan I^- of IO_3^-

1000 μg I/l aan I^- of IO_3^-

Een toevoeging van 10 μl levert een toename van resp. 10 of 20 μg I/l op ten opzichte van de 0,5 ml monstertoevoeging aan het reactiemengsel.

2.1.5.4 Kwikreagens

Oplossing van ± 10 mg Hg^+ /l.

Weeg $\pm 14,0$ mg $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ af en los het op in 1 liter bidest. Voeg eerst een kleine hoeveelheid HNO_3 toe, om het zout beter in oplossing te kunnen brengen.

De oplossing is beperkt houdbaar (\pm een week).

Vlak voor de meting worden achtereenvolgens 1 ml Ce reagens (2.1.5.1); 0,5 ml Arseenreagens (2.1.5.2) en 0,5 monster in een cuvet gepipetteerd en goed gemengd. Deze volgorde is bij het opnemen van de ijklijnen steeds aangehouden.

2.1.6 Apparatuur

2.1.6.1 Beckmann spectrofotometer met temperatuur instelmogelijkheid.

2.1.7 Uitvoering

2.1.7.1 IJklijn: Vanuit de beide voorraadstandaarden (I^- en IO_3^-) zijn 2 reeksen gemaakt met resp.: 5, 10, 20, 30, 40, 60, 80 en 200 μg I/l.

Met behulp van deze oplossingen zijn een aantal metingen uitgevoerd.

Conc. in µg I/l	25°C			35°C	
	I ⁻		IO ₃ ⁻	I ⁻	
	extinctie	transmissie	transmissie	extinctie	transmissie
0	0,68	0	0	1,65	0,54
5		1,9	1,9		
10		4,4	2,7		
20	13,2	8,8	8,6	19,9	15,0
30			13,0		
40	24,8	18,0	16,3	34,5	30,1
60	36,0	25,3		47,5	43,5
80	45,5	32,5		57,7	56,3
200	88,0	74,0		101,1	109,4

Voor grafiek zie bijlage 2.1.10

Uit de resultaten blijkt:

- Het opnemen van de reactie als extinctiemeting levert een kromme ijklijn op.

- De ijklijn van de transmissiemeting is recht tot ± 100 µg I/l bij 25°C. Bij hogere temperaturen gaat de ijklijn steiler lopen, maar wijkt ook eerder af.

Dit eerder afwijken ligt voor een deel aan de gevolgde werkwijze.

Het mengen van de reagentia gebeurt bij kamertemperatuur. Pas bij het plaatsen in de meter vindt de opwarming plaats. Door de hoge reactiesnelheden duurt dit opwarmen te lang met als gevolg te lage waarden.

Het meten bij hogere temperatuur is wel zinvol bij monsters met lage gehalten. Het verhoogt de meetsnelheid en waarschijnlijk verlaagt het de detectiegrens.

- Het belang van een goede temperatuurbeheersing is duidelijk.

- De IO₃⁻ lijn loopt recht en gelijk op met de I⁻ lijn.

2.1.7.2 Kwiktest

Om de Hg⁺ toevoeging en de standaardadditie te testen, is een proef opgezet, waarbij Br⁻ als storende stof fungeert.

Er zijn een aantal standaarden gemaakt met I⁻ en Br⁻, waarbij de I⁻ conc. varieerde van 0-40 µg/l en de Br⁻ conc. van 0-10.000 µg/l.

De meetvolgorde wordt:

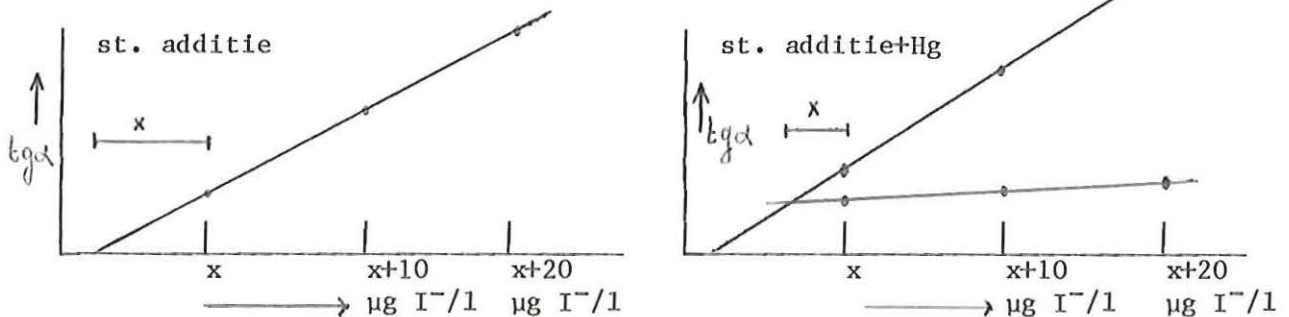
standaardadditie	10 μ l met 500 of 1000 μ g I ⁻ /l
Ce-reagens	1 ml
As-reagens	0,5 ml
Standaard (I ⁻ + Br ⁻)	0,5 ml
Kwik-reagens	10 μ l.

gehalten in de standaard		meetwaarde in μ g I/l		% rel.	
I ⁻ in μ g/l	Br ⁻ in μ g/l	st. additie	st.add.+Hg	st. additie	st.add.+Hg
0	1000	1,5	0,75	--	--
5	1000	5,5	5,0	+ 10	0
10*	1000	9,1	8,2	- 9	- 18
40	1000	40,5	39,8	+ 1,25	- 0,5
10	0	12	11,3	+ 20	+ 13
10	100	8,5	8,0	- 15	- 20
10*	1000	9,1	8,2	- 9	- 18
10	10000	15,5	16,0	+ 55	+ 60

* zelfde meting

Meting uitgevoerd bij 35°C.

Met st. additie en st. additie+Hg wordt bedoeld



De resultaten van deze test zijn niet erg bemoedigend. Bij het maken van de grafieken voor het berekenen van de I gehalten blijkt dat de meetpunten lang niet altijd op één lijn liggen. De oorzaak hiervan is zeer waarschijnlijk het volume van de standaardadditie. Bij het pipetteren van de 10 μ l zijn er regelmatig problemen.

Daarom is besloten over te gaan op een volume van 100 μ l. Om verdunningsfouten te voorkomen is de toevoeging als volgt:

geen st. additie:	100 μ l bidest
10 μ g I/l extra:	100 μ l 50 μ g I/l
20 μ g I/l extra:	100 μ l 100 μ g I/l

Omdat de kwiktoevoeging (in een 10-voudige overmaat) niet zo'n grote invloed heeft blijft deze 10 µl.

Gezien de tijd, die bovengenoemde proef in beslag nam, is afgezien van een herhaling met 100 µl als standaardadditie.

De meting is uitgevoerd bij 35°C, omdat vooral de Hg reacties traag verlopen.

2.1.8 Discussie

Uit de voorbereidende proeven is gebleken, dat de ijklijn recht is bij het opnemen van het reactieverloop in de transmissie stand. Een goede temperatuurbeheersing is daarbij belangrijk.

De ijklijn is bij 25°C recht van 0 - \pm 100 µg I/l.

De ijklijn is bij 35°C recht van 0 - \pm 80 µg I/l.

De ijklijn met IO_3^- loopt gelijk op met de I^- lijn.

Bij de test met standaardadditie en kwik(I) toevoeging is gebleken, dat standaardaddities met 10 µl standaard tot fouten leidt. Daarom wordt overgegaan naar 100 µl toevoegingen.

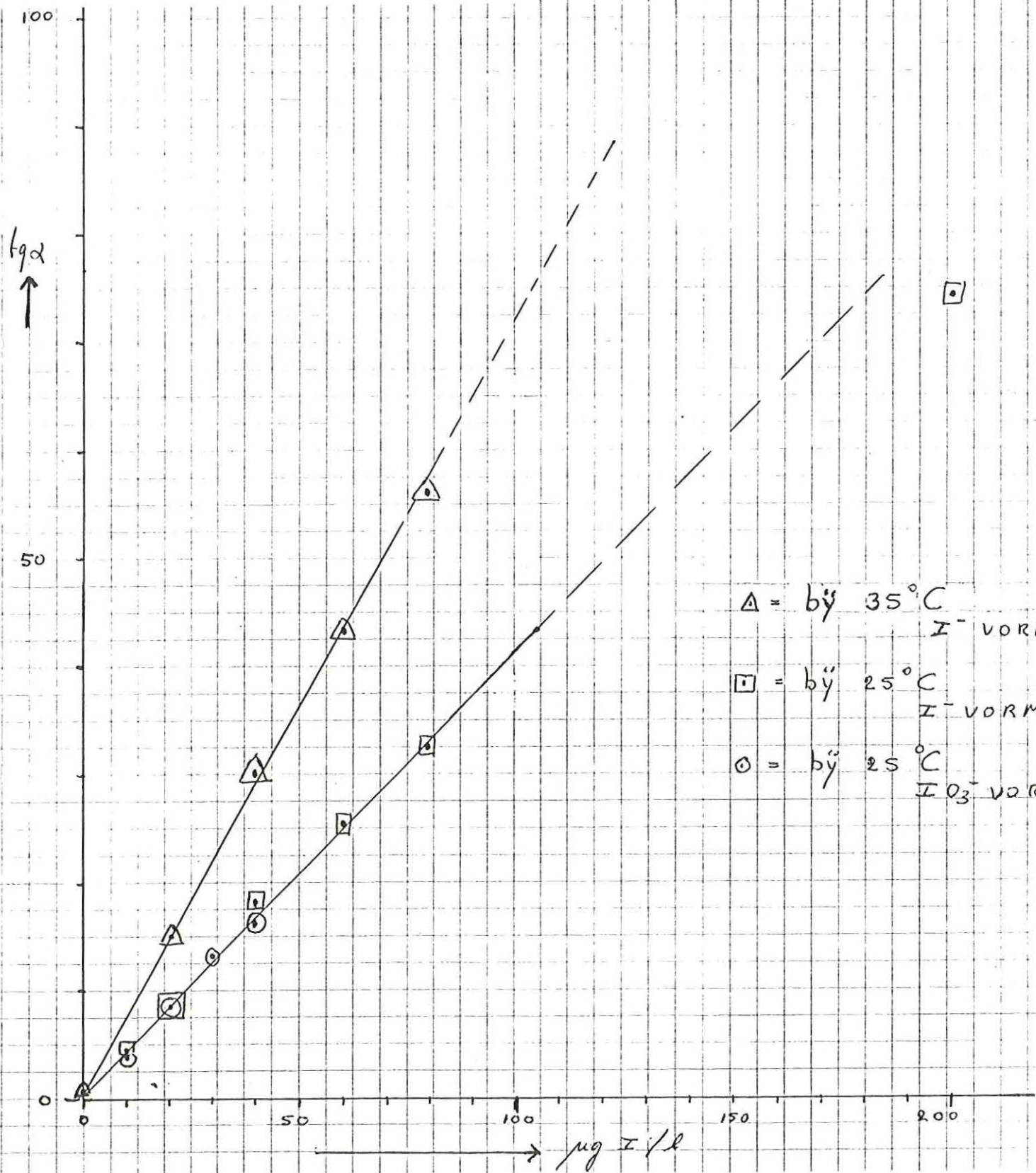
De gebruikte reagenssamenstelling voldoet goed en zal worden aangehouden.

2.1.9 Literatuur

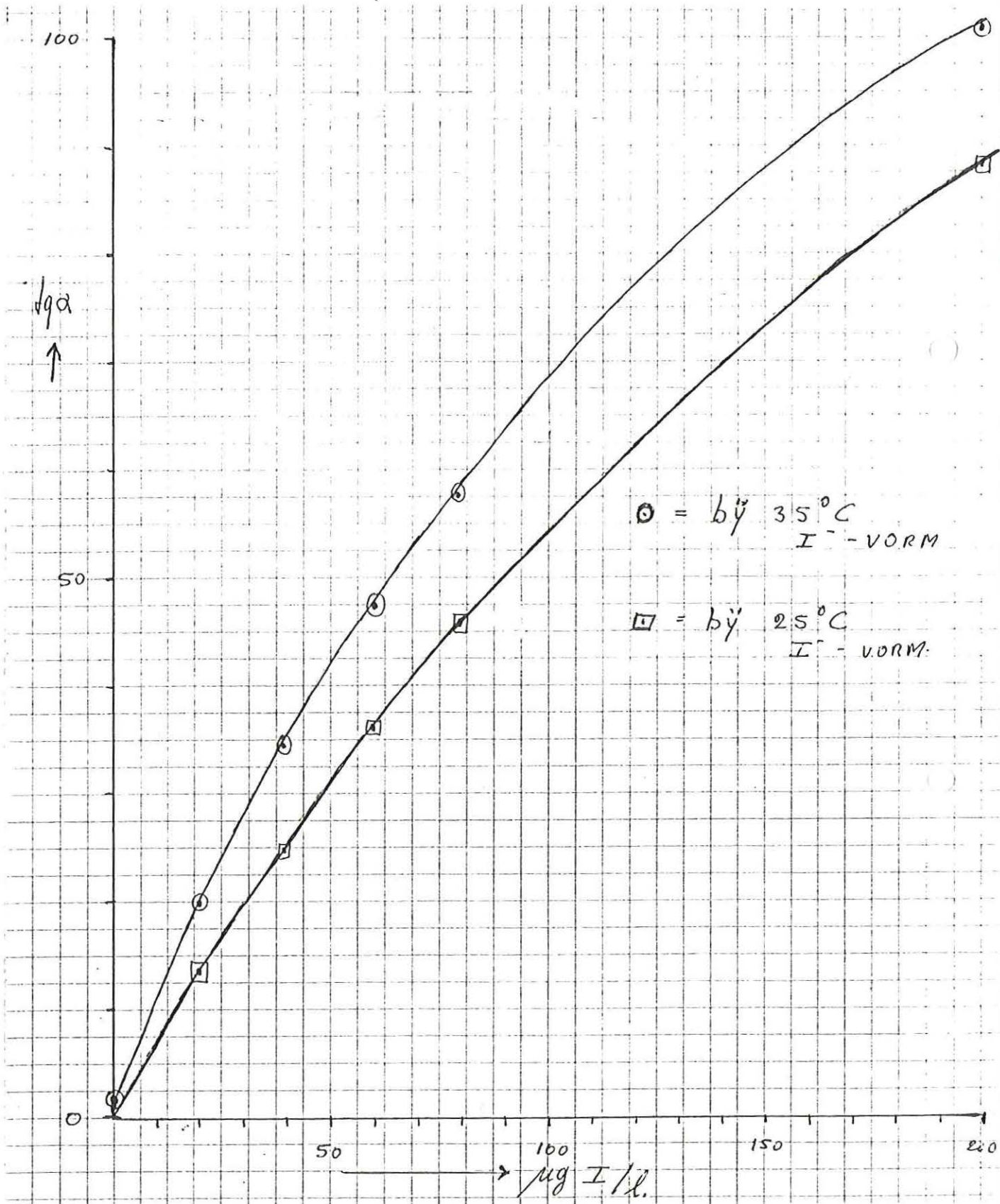
- 1) RIKILT-verslag 81.51, 1981-06-10.
- 2) Gstrein, Maichin, Eustacchio, Knapp;
Mikrochimica Acta I (1979) 291-302.
- 3) Lauber, Anal. Chem. vol. 47 no. 4 (1975) 769.

2.1.10 Bijlagen

Transmissie meting



Extinctie meting



2.2 Deelverslag 2

Verassing in aanwezigheid van kaliumpermanganaat.

2.2.1 Doel:

Het uitvoeren van een aantal verassingen en het bepalen van het I gehalte in de as.

2.2.2 Samenvatting:

Een aantal monsters brood worden verast in aanwezigheid van kaliumpermanganaat. De detektie vindt plaats volgens de Ce-As methode, die uitgetest is in deelverslag 1. Aansluitend wordt de Ce-As methode uitgetest op een aantal jodiumstandaarden met kaliumpermanganaat-toevoeging.

2.2.3 Conclusie:

De detektiemethode (de Ce-As reactie) is niet toereikend voor het meten van monsters, die kaliumpermanganaat bevatten. Daarom moet er gezocht worden naar een andere verassingshulp.

2.2.4 Inleiding:

In het literatuuroverzicht (1) is de verassing vrij uitvoerig behandeld. Daarbij kwam 'n verassing in aanwezigheid van een oxidatiemiddel als gunstig naar voren.

Ze wordt beschreven door (4).

De verassing vindt plaats met een smelt van KOH, MgO en KMnO_4 . Na de verassing voert (4) een stoomdestillatie uit om het jodium te scheiden van de matrix. De detektie bestaat uit de Ce-As reactie, uitgevoerd als 2 puntsmeting. Aangezien de stoomdestillatie vrij bewerkelijk is, wordt een poging gedaan de detektie direkt in de as uit te voeren, met behulp van de methode beschreven in het eerste deelverslag.

Deze proeven worden uitgevoerd met broodmonsters. Het jodiumgehalte van brood wordt grotendeels bepaald door de verwerkte hoeveelheid bakkerszout.

Het KI gehalte in bakkerszout is 50 mg/kg (verplichte toevoeging). De hoeveelheid bakkerszout in brood varieert van 1 tot 2%. Bij een toevoeging van 1% bevat het brood 0,5 mg KI/kg of 0,4 mg I/kg. Als monster wordt gedroogd brood gebruikt met een droge stof gehalte van \pm 50%.

Bij een inweeg van 5 gram en de as opgelost in 100 ml bidest, wordt de I conc. in de monsteroplossing \pm 35-40 mg I/l.

2.2.5 Reagentia

Aanvulling ten opzicht van deelverslag 1.

2.2.5.1 Magnesiumoxyde (MgO).

2.2.5.2 Kaliumpermanganaat (KMnO₄).

Los 50 gram op in 1 liter bidest.

2.2.5.3 Kaliumhydroxide (KOH).

Los 300 gram op in 1 liter bidest.

2.2.6 Apparatuur

Aanvulling ten opzichte van deelverslag 1.

2.2.6.1 Moffel (Heraeus) instelbaar van 0 tot 1000°C.

2.2.6.2 Stoof (Heraeus) instelbaar van 0 tot 300°C.

2.2.6.3 Nikkel verassingskroezen met deksel. H = 8 cm. O = 8 cm.

2.2.6.4 Porseleinen kroezen met deksel. H = 2,5 cm. O = 6 cm.

2.2.6.5 Kokend waterbad.

2.2.7 Uitvoering

2.2.7.1 De verassing

5 gram fijngemalen monster wordt innig gemengd met 5 gram MgO en daarna bevochtigd met bidest. Voeg 5 ml KOH toe en meng het geheel tot een brij. Droog het vervolgens op het waterbad. Voeg tenslotte snel 15 ml KMnO₄ toe en meng opnieuw.

De gebruikte glasstaaf wordt schoongespoeld met bidest, waarna de kroes wordt drooggedampt op het waterbad.

Na 2 uur drogen in de stoof (de temperatuur wordt hierbij langzaam verhoogd van 120°C naar 180°C) wordt de kroes met deksel in de moffel geplaatst bij een temperatuur van 400°C. Verhoog de temperatuur tot 600°C en veras gedurende de nacht.

Opmerking:

- Door de moffeloven gedurende 1 à 2 uur te verhitten tot 1000°C, wordt het jodium, dat eventueel aan de moffelwand gehecht zit, verwijderd (4). Deze handeling wordt regelmatig uitgevoerd, vooral wanneer de moffel gebruikt is voor andere bepalingen.
- De bovenbeschreven verassingsmethode is overgenomen uit (4). Ze is, op het drogen na de KOH toevoeging na, geheel gevolgd.

2.2.7.2 Opwerking

De as wordt overgeborsteld en gespoeld met hete bidest in een maatkolf van 100 ml. Na afkoelen, aanvullen, mengen en centrifugeren of laten bezinken wordt de bovenstaande vloeistof gebruikt als monsteroplossing.

2.2.7.3 Verassingsproeven

Er zijn in totaal 14 monsters verast, waaronder 2 blanco's. De verassingen zijn uitgevoerd in zowel nikkel als porceleinen kroezen. Bij een aantal monsters heeft vooraf een toevoeging plaats gevonden van jodium in de vorm van I^- of IO_3^- resulterend in een verhoging van de jodiumconcentratie in de monsteroplossing van 20 µg I/l.

De aansluitende metingen zijn uitgevoerd met de Ce-As reactie, zoals in deelverslag 1 beschreven. De standaardadditie tijdens de meting is uitgevoerd met I^- of IO_3^- standaarden.

Resultaten:

Het gehalte aan jodium blijkt erg laag te zijn. Controle van de gebruikte standaardoplossingen gaf geen afwijkingen. Het bleek echter, dat de gevolgde meetmethode niet de juiste waarden leverde.

De gebruikte meetvolgorde was:

standaardadditie met I^- of IO_3^- + Ce-reagens + As-reagens + monster + al of niet Hg-reagens.

Bij onderling contact tussen de standaardadditieoplossing en het Ce-reagens blijkt er een reactie op te treden, die de resultaten beïnvloed.

st. additie in $\mu\text{g I/l}$	monster	kontaktduur Ce-reagens - st.add.	tga
bideest	20 $\mu\text{g I/l}$ als I^-	n.v.t.	10,3
20 als I^-	bideest	1 minuut	6,5
20 als I^-	bideest	1/2 minuut	8,8
20 als I^-	bideest	10-15 sec.	9,8
20 als IO_3^-	bideest	1 minuut	9,9
Wanneer de standaard additie <u>na</u> het monster wordt toegevoegd, wordt de juiste waarde wel gevonden.			
20 als I^-	bideest	n.v.t.	10,3
20 als IO_3^-	bideest	n.v.t.	10,3

Op grond van deze feiten kan geconcludeerd worden, dat in de bovengenoemde meetvolgorde de standaardadditie na het monster moet worden toegevoegd.

Meer in het algemeen geldt, dat de Ce^{4+} -opl. eerst in contact moet worden gebracht met de As^{3+} -opl., voordat er contact mag plaatsvinden met het monster of de standaardadditie. Tevens blijkt de fout erg klein te zijn, wanneer de standaardadditie wordt uitgevoerd met IO_3^- . Bij het bekijken van de verassingsresultaten verkregen met een standaardadditie van IO_3^- , blijkt het gehalte rond de 20 $\mu\text{g I/l}$ te liggen bij monsters, die $\pm 60 \mu\text{g I/l}$ moeten bevatten ($\pm 40 \mu\text{g}$ vanuit het brood en 20 μg door toevoeging vooraf).

2.2.7.4 Standaarden met KMnO_4

Na de verassing blijken vooral de blanco's nog erg veel KMnO_4 te bevatten, terwijl ook enkele monsters nog lichtpaars gekleurd zijn. Bij het meten van de blanco's geeft dit problemen, doordat alle As^{3+} geoxideerd wordt, voordat het deel kan nemen aan de Ce-As reactie. Om na te gaan in hoeverre deze nevenreactie tot fouten in de detektie leidt, zijn een aantal standaarden met KMnO_4 toevoeging aangemaakt.

Standaarden:

KMnO_4 : 0, 1, 2, 5, 7 en 10 ml $\text{KMnO}_4/100$ ml van de oplossing, die gebruikt wordt bij de verassing.

De I-conc. is steeds 20 $\mu\text{g}/\text{l}$.

- Meting $\text{tg}\alpha$ met bidest als standaardadditie en met resp. 0,5 en 1 ml As^{3+}

(grafiek 1, bijlage deelverslag 2).

Opmerking:

Uit de grafiek blijkt, dat de hoeveelheid KMnO_4 in de monsteroplossing een sterke invloed heeft op de reaktiesnelheid. Daarbij is het zinvol om de grotere hoeveelheden KMnO_4 meer As^{3+} te gebruiken.

- Meting I conc. in standaard met 5 ml KMnO_4 . Het reagens bevat 1 ml As^{3+} .

(grafiek 2, bijlage deelverslag 2).

Opmerking:

Een standaardadditie bij een monster met 5 ml $\text{KMnO}_4/100$ ml is niet uitvoerbaar.

- Meting I conc. in standaard zonder KMnO_4 . Het reagens bevat 1 ml As^{3+} .

Het resultaat is 20,2 μg I/l.

Opmerking:

Een verhoging van de hoeveelheid As^{3+} in de meetoplossing doet geen afbreuk aan de standaardadditie methode.

- Meting I conc. in standaarden met 0,10 en 20 μg I/l waarin tevens 2 ml $\text{KMnO}_4/100$ ml. Meting met 1 ml As^{3+} . (grafiek 3, bijlage deelverslag 2).

Resultaat:

I in standaard	I gevonden	$\text{tg}\alpha$ monster
0	3	17,2
10	4,5	17,2
20	5	18,0

Opmerking:

De standaardadditie methode is duidelijk niet toereikend voor het meten van het I gehalte in monsters, die KMnO_4 bevatten. Verder is het vreemd dat de meetwaarde van het monster zonder standaardadditie, vrijwel niet veranderd, ondanks de oplopende I conc. in de monsteroplossing. Daarentegen werkt de standaardadditie wel normaal, wat er op wijst, dat de I in het monster anders gewaardeerd wordt, dan de I in de standaardadditie.

De metingen met kwiktoevoeging liggen erg hoog. De mogelijkheid, dat de Hg^+ niet werkt, door bv. een oxidatie tot Hg^{2+} door het KMnO_4 is niet reëel, aangezien de verhoging van de $t_{g\alpha}$ door de standaardadditie te niet wordt gedaan door de kwiktoevoeging (vlakke kwiklijn).

- Reduktie van het KMnO_4 vooraf door de oplossingen te titreren met thio.

Bij een reductie tot bruinsteen (MnO_2):

Er vindt geen reactie meer plaats. De Ce in de cuvet blijft geel gekleurd.

Bij een reductie tot Mn^{2+} door middel van aanzuren met gec. HNO_3 : (reactie tot Mn^{2+} vind alleen plaats in zuur milieu).

De $t_{g\alpha}$ van alle 6 meetpunten van de bepaling zowel met als zonder Hg^+ ligt rond de 11. De standaardadditie is nu ook niet werkzaam meer.

2.2.8 Discussie

Het doel van het onderzoek in dit deelverslag is het analyseren van broodmonsters, door middel van een verassingsstap direkt gevolgd door de detektiestap.

De resultaten van die metingen variëren sterk en liggen op een te laag niveau.

Bij het natrekken van de meetmethode en de reagentia is gebleken, dat er bij een bepaalde mengvolgorde een storende nevenreactie optreedt.

Bij het onderlinge kontak tussen de Ce^{4+} en de I^- afkomstig van de standaardadditie blijkt er een reactie op te treden, die de $t_{g\alpha}$ van de totale reactie omlaag drukt.

Dit gebeurt bij de I^- in een veel sterkere mate, dan bij de IO_3^- . Het is dan ook zeer waarschijnlijk, dat de I^- geoxideerd wordt tot I_2 door de Ce^{4+} en inactief kan worden door middel van vervluchtiging of adsorptie.

Deze nevenreactie kan voorkomen worden door het Ce en As reagens eerst te mengen in de cuvet en daarna monster en standaardadditie toe te voegen.

Uit het bovenstaande blijkt, dat alleen de verassingsresultaten verkregen via de standaardadditie met IO_3^- betrouwbaar zijn.

Bij monsters met een totaal gehalte van $\pm 60 \mu g I/l$ in de monsteroplossing (40 μg van het brood en 20 μg van de toevoeging vooraf) blijkt de meetwaarde dan rond de 20 $\mu g/l$ te liggen, hetgeen een faktor 3 te laag is.

De oorzaken van deze lage gehalten kunnen zijn: vervluchtigen bij de verassing (meer $KMnO_4$?); adsorptie aan het neerslag in de monsteroplossing en/of een stof, die de einddetektie stoort.

De Ce-As reactie is een oxidatie-reduktie reactie, die sterk gestoord kan worden door een sterk oxidatiemiddel als $KMnO_4$.

Bij een onderzoek van standaarden met $KMnO_4$ blijkt dit inderdaad zo te zijn. De aanwezigheid van het $KMnO_4$ verhoogt de reaktiesnelheid en veroorzaakt bij de standaardadditie kromme ijklijnen. Dit kan gedeeltelijk opgevangen worden door verhoging van de As^{3+} toevoeging, maar bij de metingen worden dan toch te lage gehalten gevonden.

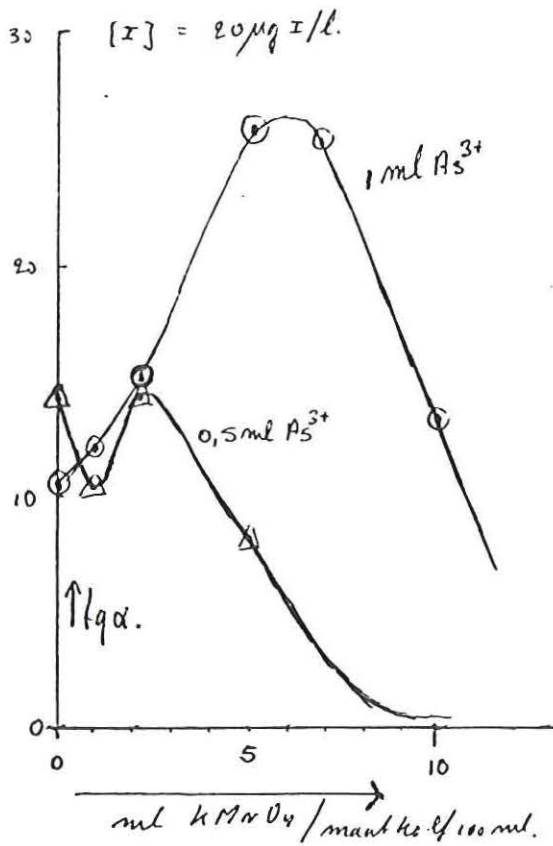
Ook een reductie van $KMnO_4$ met thio vooraf kan het probleem niet verhelpen. Aangezien het $KMnO_4$ een essentieel onderdeel is van de smelt, met de eis, dat tot aan het eind van de verassing een oxidatief milieu aanwezig is, is de kans groot dat er een hoeveelheid $KMnO_4$ in de monsteroplossing terecht komt.

Op grond van deze factoren is besloten uit te zien naar een andere verassingshulp.

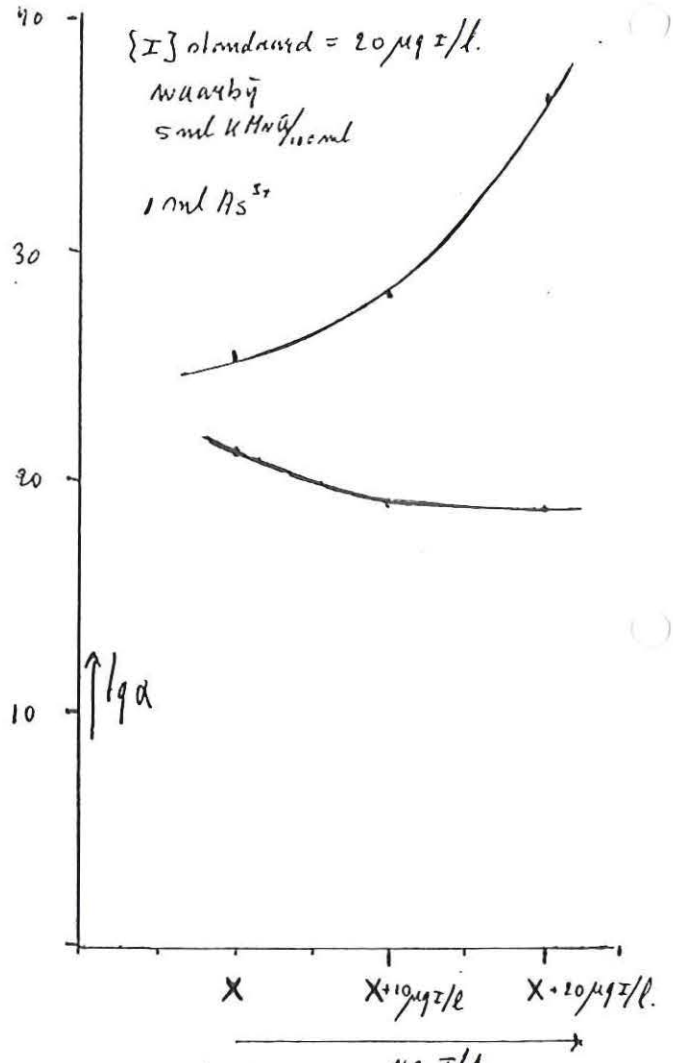
2.2.9 Literatuur

- 1) RIKILT-verslag 81.51 van 1981-06-10.
- 2) Gstrein, Maichin, Eustracchio, Knapp
Microchimica Acta I (1979) 291-302.
- 3) Lauber, Anal. Chem. vol. 47 no. 4 (1975) 769.
- 4) Oelschläger, Feyler; Landwirtsch. Forsch. 29, 3/4 (1976) 235.

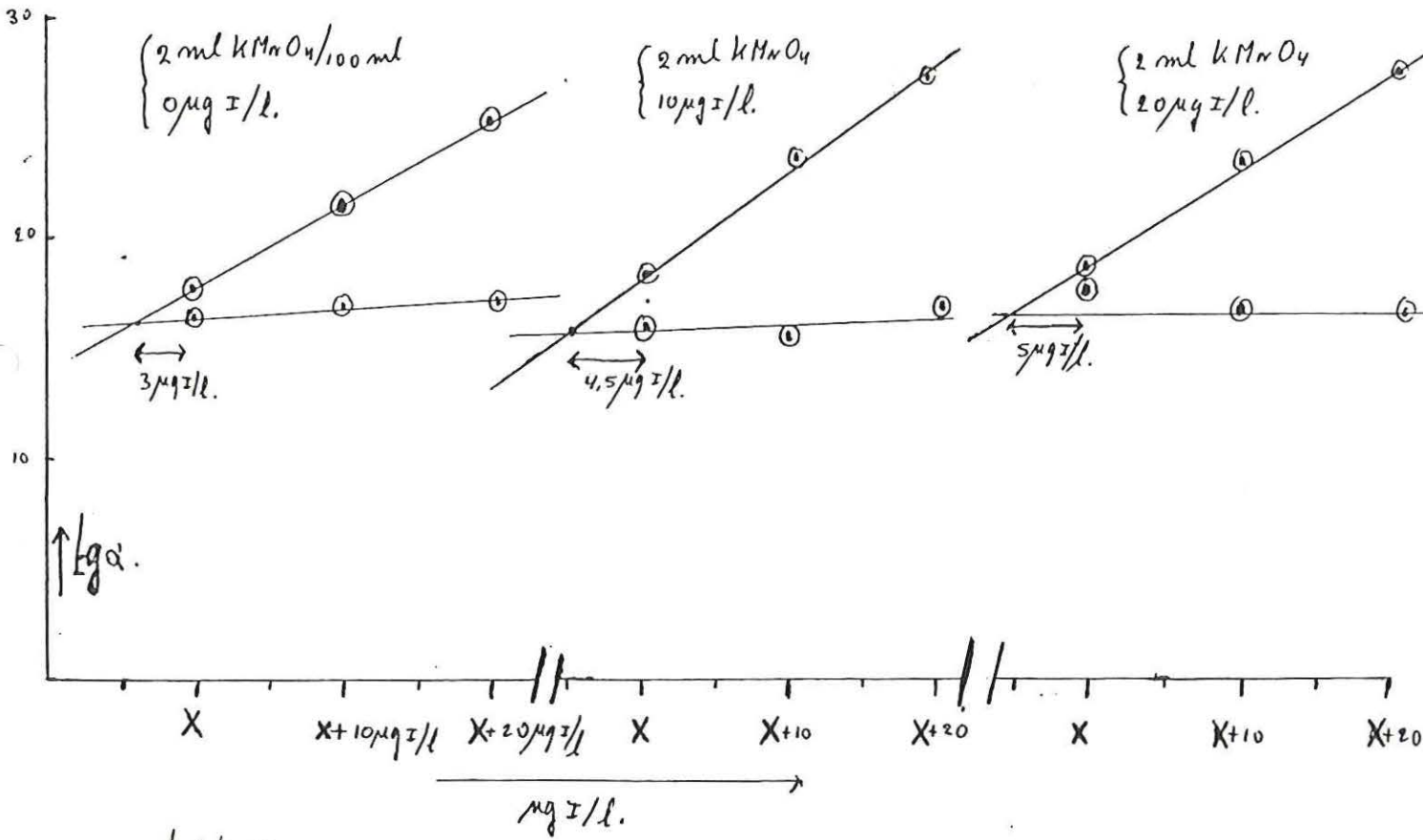
2.2.10 Bijlagen



grafiek 1



grafiek 2 $\mu\text{g I/l.}$



grafiek 3

2.3 Deelverslag 3

Verassing in aanwezigheid van $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

2.3.1 Doel:

Onderzoek naar een andere verassingshulp dan KMnO_4 .

2.3.2 Samenvatting:

In dit deelverslag wordt het onderzoek beschreven naar een verassingssmelt, die geen storende stoffen in de monsteroplossing levert. Een verassing zonder oxidatiemiddel verliep zeer slecht. Op grond daarvan is gezocht naar een geschikt oxidatiemiddel. Daarbij is gekozen voor $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, omdat de reactieproducten waarschijnlijk geen problemen veroorzaken.

2.3.3 Conclusie:

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ als verassingshulp biedt geen oplossing, omdat de nitreuze reactieproducten de einddetektie sterk storen en omdat de verassing minder gunstig verloopt.

2.3.4 Inleiding:

Uit het vorige deelverslag blijkt, dat de aanwezigheid van een restant KMnO_4 in de meetoplossing de einddetektie stoort.

Daarom wordt in dit deelverslag een onderzoek gedaan naar een andere samenstelling van de smelt.

Daarbij is gekeken naar een smelt zonder oxidatiemiddel en naar een smelt met oxidatiemiddel, waarbij de KMnO_4 vervangen wordt door $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

Er is voor $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ gekozen, omdat:

- nitraten als oxidatiemiddel vaker wordt toegepast. De reactieproducten ervan zijn vluchtig wat welkom is in verband met de einddetektie;
- KNO_3 en NaNO_3 zijn zeer sterke oxidatiemiddelen waardoor tijdens de verassing de kans bestaat op explosies.

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ en $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ blijken wat minder explosief te werken;

- als restprodukt MgO ontstaat, dat bij de vorige smelt werd toegevoegd, om de smelt luchtig te houden.

Op deze manier werkt $Mg(NO_3)_2$ als oxidatiemiddel en als middel om de as luchtig te houden.

2.3.5 Reagentia

Aanvulling ten opzichte van deelverslag 1 en 2.

2.3.5.1 Magnesiumnitraat ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$).

2.3.5.2 Salpeterzuur gec.

2.3.5.3 Kaliumcarbonaat (K_2CO_3).

Los 30 gram K_2CO_3 op in 100 ml bidest.

2.3.5.4 Zinksulfaat ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$).

Los 10 gram $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ op in 100 ml bidest.

2.3.5.5 Ce-reagens.

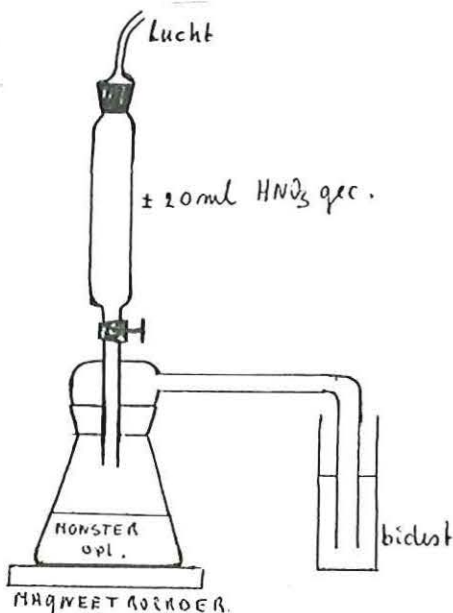
Het normale Ce-reagens bevat 0,2 gram ceriumammoniumsulfaat.

Voor dit onderzoek zijn oplossingen aangemaakt met 0,3, 0,4, 0,6 t/m 2 gram ceriumammoniumsulfaat. Ze worden aangeduid met de codes Ce 1,5x, Ce 2x, Ce 3x t/m Ce 10x.

2.3.6 Apparatuur

Aanvulling ten opzichte van deelverslag 1 en 2.

2.3.6.1 Destillatieopzet.



2.3.7 Uitvoering

Er is een verassing uitgeprobeerd met K_2CO_3 en $ZnSO_4$ (5). De voorgeschreven verassingstemperatuur is $550^\circ C$, maar zelfs na langere tijd bij $600^\circ C$ bevat de as nog zo veel koolstof, dat het niet zinvol was een meting uit te voeren.

Bij de verassing met behulp van $Mg(NO_3)_2$ is de verhouding zodanig gekozen, dat de verassingsrest veel lijkt op de verassingsrest volgens (4) zonder het $KMnO_4$ aandeel:

5 gram broodmonster
35 gram $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (bevat \pm 5 g MgO)
5 ml KOH.

De verassing verloopt snel bij $\pm 300^\circ C$ onder ontwijking van nitreuze dampen. De as is erg luchtig, maar blijkt geen jodium te bevatten. Daarop is besloten het KOH aandeel te verhogen, omdat een sterk alkalische smelt beter de jodium vasthoudt. Er is genoeg oxidatiemiddel aanwezig gezien de snelle en volledige verassing zonder koolstofresten.

Het KOH aandeel is in stappen van 5 ml verhoogd. Bij 25 à 30 ml blijkt dit effect te hebben. Het karakter van de as is echter drastisch veranderd. De zachte, poreuze massa bij 5 ml KOH is veranderd in een poreuze harde korst, waarbij het ingesloten $Mg(NO_3)_2$ door ontleden tijdens de verassing regelmatig de korst uit elkaar laat springen, waardoor het deksel soms niet voldoende is om alle monsters tegen te houden.

De verassing gebeurt in zeer korte tijd bij $\pm 300^\circ C$. De indruk bestaat, dat bij het ontleden de temperatuur in de kroes op loopt en de reactie zichzelf versnelt.

Een verdere verhoging van het looggehalte verstrekt deze nadelige effecten.

Bij de opwerking (overborstelen en spoelen met heet water in een maatkolf van 100 ml) van de as waaraan 25 of 30 ml KOH toegevoegd was, blijkt een grote hoeveelheid neerslag het resultaat te zijn. Het bestaat voor een groot gedeelte uit $Mg(OH)_2$. Bij het meten van de bovenstaande vloeistof wordt iets jodium (+ 20% rel.) aangetroffen.

De oplossing bevat echter zoveel reducerende stoffen (NO_2^-), dat het Ce-gehalte in het cerium-reagens verhoogd werd om voldoende Ce^{4+} over te houden voor de Ce-As reactie.

Om na te gaan of er jodium is ingesloten in het neerslag is geprobeerd dit door aanzuren in oplossing te brengen.

Wanneer het monster gedeeltelijk aangezuurd wordt, gaat er een deel van het neerslag in oplossing. Daarbij ontstaat een grote hoeveelheid bellen. De geel-bruine damp boven de maatkolf duidt op het ontwijken van nitreuze dampen. Het zijn afvalprodukten van de verassing, die in het basische neerslag waren opgesloten en bij het aanzuren vrijkomen. In de nu bovenstaande oplossing (pH 9,5) blijkt wel jodium te zitten (+ 50% rel.).

Doordat de oplossing echter verzadigd is met nitriet, moet een zodanige hoeveelheid cerium (zie 2.3.5.5) gebruikt worden om deze te oxideren, dat de meting sterk inboet aan betrouwbaarheid. De cerium, die overblijft voor de Ce-As reactie ligt nl. niet meer zo nauwkeurig vast.

Bij het aanzuren totdat net alles opgelost is (pH 7) doet zich hetzelfde meettechnische probleem voor. Er is weliswaar jodium aan te tonen (+ 40% rel.), maar de meetresultaten zijn erg onbetrouwbaar.

Bij het aanzuren tot pH = 0,5 blijkt het nitriet te zijn verdwenen, maar er is ook geen jodium meer aanwezig. In zuur milieu reduceert het jodaat gemakkelijk tot I_2 , dat weer gemakkelijk met de nitreuze dampen ontwijkt.

Als laatste mogelijkheid is geprobeerd om de jodium, die ontsnapt weer op te vangen in bidest (zie 2.3.6.1). Hiertoe wordt een hoeveelheid geconcentreerd HNO_3 langzaam en onder roeren toegevoegd aan de monsteroplossing.

Na het aanzuren wordt nog een tijdje lucht over de oplossing geblazen om alles goed over te brengen. Het neerslag lost volledig op en de eind pH is 0,5.

De pH in het opvangvat blijkt 2,5 te zijn. De oplossing bevat iets nitriet en geen jodium.

2.3.8 Discussie

De toepassing van $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ blijkt op grote problemen te stuiten bij het opwerken van de verassingsrest.

Een mogelijkheid zou zijn om door aanzuren de jodium uit te drijven en weer op te vangen in een geschikte opvangvloeistof, maar door de bewerkelijkheid van de methode en door de onbetrouwbaarheid bij het verassen (bij een al te heftige reactie verdwijnt een deel van het monster uit de kroes) is deze mogelijkheid niet onderzocht.

Ook nu weer valt de tegenstelling tussen verassing en meetmethode op. Terwijl aan de verassing een grote hoeveelheid oxidatiemiddel moet worden toegevoegd, wordt de Ce-As reactie juist gestoord door de aanwezigheid van oxyderende of reducerende stoffen.

Op grond daarvan is het zinvol om verder te gaan met het onderzoek naar een methode om de verassingsrest met KMnO_4 geschikt te maken voor een einddetektie met de Ce-As reactie.

2.3.9 Literatuur:

4) Oelschläger, Feyler; Lindwirtsch. Forsch. 29, 3/4 (1976) 235.

5) Moxon, Dixon; Analyst vol. 105 april (1980) 344.

2.4 Deelverslag 4

Reduktie van de verassingsrest.

2.4.1 Doel:

Het vinden van een geschikt reductiemiddel en/of methode om de oxidatiemiddelen in de verassingsrest te verwijderen.

2.4.2 Samenvatting:

In dit deelverslag is een onderzoek gedaan naar een geschikt reductiemiddel en/of methode om standaardoplossingen met KMnO_4 vooraf te reduceren en vervolgens te meten.

Er zijn verschillende stoffen onderzocht (hydrazine en hydroxylamine), maar tenslotte is gebruik gemaakt van het As^{3+} om de KMnO_4 te reduceren.

2.4.3 Conclusie:

Bij het aanhouden van een bepaalde mengvolgorde is het mogelijk met het As^{3+} reagens het aan standaarden toegevoegde KMnO_4 te reduceren en vervolgens het jodium direkt te meten met behulp van de Ce-As reactie.

2.4.4 Inleiding:

Bij de eerste proeven met standaarden, waaraan KMnO_4 toegevoegd werd is al geprobeerd de KMnO_4 te reduceren met thio. Het gevolg was echter, dat er geen Ce-As reactie meer plaatsvond (deelverslag 2).

Aangezien het verassen met een andere oxidatiemiddel dan KMnO_4 niet zo veel perspectieven biedt, is besloten nader in te gaan op het vooraf reduceren van de monsteroplossing. Daartoe zijn een aantal reductiemiddel onderzocht.

Het probleem met de thio reductie kan te wijten zijn aan een reactie van het jodium met KMnO_4 of met thio.

Indien de thio de oorzaak is, kan een ander reductiemiddel uitkomst bieden.

Waarom het thio niet werkt is niet bekend, maar een van de redenen kan zijn, dat de reactieproducten storen.

Om dit en toekomstige problemen te voorkomen is gezocht naar een reductiemiddel met vluchtige reactieproducten.

Bij gebruik van hydroxylamine blijkt de gereduceerde standaard goed meetbaar te zijn. De oorzaak van bovengenoemd probleem blijkt dus bij de thio te liggen.

Het nadeel van hydroxylamine is echter, dat een oplossing ervan in water spontaan ontleed gedurende langere tijd en dat de reductie met het KMnO_4 langzaam verloopt, waardoor het een onbetrouwbare faktor wordt in de totaal bepaling.

Hydrazine is als reductiemiddel beter geschikt, omdat het stabiel is. Maar ook nu loopt de reductie reactie met het KMnO_4 erg langzaam. Een nadeel van deze langzame reactie is het feit, dat de monsteroplossing niet goed te titreren is, waardoor een overmaat hydrazine eerder regel dan uitzondering is.

Bij onderzoek van een gereduceerde standaard met overmaat hydrazine blijkt de Ce-As reactie enorm te versnellen. Het is zelfs mogelijk om een Ce-hydrazine reactie te laten plaatsvinden, maar er is geen lineair verband met de I concentratie. Bij een standaard gereduceerd met hydrazine blijkt er dus niet alleen een Ce-As reactie, maar ook een Ce-hydrazine reactie plaats te vinden met in totaal erg hoge reactiesnelheden. De somreactie levert geen lineair verband op met I concentratie in het huidige meetbereik. In hoeverre het mogelijk is om de detectielimiet van de I bepaling te verlagen door gebruik te maken van de Ce-As-hydrazine reactie is niet onderzocht.

Gezien bovenstaande problematiek is het wenselijk geen extra reductiemiddel toe te voegen in verband met een kans op storing van de Ce-As reactie.

Het meest ideale middel is dus de As^{3+} .

In de navolgende uitvoering is het onderzoek rond de As^{3+} reductie beschreven. Bovenstaande proeven met hydroxylamine en hydrazine worden niet verder behandeld, omdat ze een dood spoor blijken te zijn.

2.4.5 Reagentia:

Geen aanvulling ten opzichte van de deelverslagen 1 en 2.

2.4.6 Apparatuur

Geen aanvulling ten opzichte van de deelverslagen 1 en 2.

2.4.7 Uitvoering

Uit deelverslag 2 is gebleken, dat een reductie met arseen tijdens de bepalingsreactie niet mogelijk is.

Uit de inleiding van dit deelverslag blijkt, dat een reductie van KMnO_4 vooraf wel mogelijk is.

Het grote nadeel van de reductie vooraf met arseen is de hoeveelheid, die nodig is om het gehele monster te reduceren. Gezien de giftigheid van het arseen is het gewenst zo min mogelijk te gebruiken. Daarom is het streven erop gericht de reductie vooraf in de meetcuvet te laten plaatsvinden.

Een aantal proeven vooraf in reageerbuizen.

M = monster = 2 ml KMnO_4 /100 ml met $40 \mu\text{g I}^-/1$.

- M + As^{3+} - De oplossing wordt bruin door de vorming van Mn^{4+} . De stap naar het Mn^{2+} is alleen mogelijk door het monster aan te zuren.
- 2 ml M + 1 ml As^{3+} reagens + 0,3 ml 1 N HNO_3 -
Bij de menging M+ As^{3+} wordt de oplossing bruin. Bij toevoeging van 1 N HNO_3 wordt de oplossing vrij snel helder en kleurloos.
- 2 ml M + 0,3 ml 1 N HNO_3 + 1 ml As.
Bij de menging M + 1 N HNO_3 blijft de oplossing paars. Bij toevoeging van de As^{3+} wordt de oplossing groen. Dit wijst op de vorming van de Mn^{6+} vorm. De groene kleur verdwijnt langzaam. Wanneer deze ontkleuring gevolgd wordt met de spectrofotometer bij de Ce-As golflengte van 366 nm, dan blijkt dat een $\text{tg}\alpha = 5$ op te leveren.

Rekening houdend met de bovenstaande resultaten, is de volgende mengvolgorde in de cuvet toegepast:

0,5 ml M + 0,75 ml As-reagens + standaardadditie waarin 2 N HNO₃
+ 1 min wachten tot het monster ontkleurd is.

Daarna:

+ (10 µg Hg⁺) + 1 ml Ce-reagens.

Na iedere toevoeging moet er gemengd worden. De hoeveelheid As-reagens is verhoogd van 0,5 naar 0,75 ml om het verbruik voor de KMnO₄ reductie te compenseren.

Deze volgorde uitgeprobeerd met een aantal standaardoplossingen.

Resultaat in µg/l in de monsteroplossing

ml KMnO ₄ /100 ml	I als IO ₃ in µg/l in de monsteroplossing			
	0	10	20	40
0,5	1	12,0	25	58
1,0	3	17,0	31	51
2,0	3	12,0	27	48

De ijklijnen verkregen met de standaardadditie + Hg methode zijn recht, maar de gevonden waarden liggen te hoog.

Er zijn 2 oorzaken aan te wijzen voor deze fout:

- De standaardadditie ondergaat niet exakt dezelfde behandeling als het monster.
- De standaard IO₃ met 2 N HNO₃ is niet stabiel.

Deze 2 oorzaken zijn ondervangen door de volgende mengvolgorde

0,5 ml M + 0,1 ml standaardadditie zonder HNO₃ + 0,75 ml As³⁺ + 0,1 ml
2 N HNO₃

+ 1 minuut wachten tot de oplossing ontkleurd en stabiel is.

Daarna:

+ (10 µl Hg⁺) 1 ml Ce.

Na iedere toevoeging moet er gemengd worden.

Resultaat:

IO₃⁻ als standaardadditie

Resultaat in µg/l in de monsteroplossing

ml KMnO ₄ /100 ml	I als IO ₃ ⁻ in µg/l in de monsteroplossing			
	0	10	20	40
2,0	2	9,5	21	39

De resultaten blijken nu goed overeen te komen met de standaardwaarden.

Bovenstaande cijfers zijn opgenomen met 6 meetpunten. 3 voor de monsterlijn en 3 voor de Hg-lijn (zie voor nadere uitleg deelverslag 1 punt 2.1.7.2).

Om de waarde van de Hg-lijn te onderstrepen volgen nu de resultaten als alleen een standaardadditie werd gebruikt met als draaipunt $\text{tg}\alpha=0$.

Resultaat

ml $\text{KMnO}_4/100$ ml	I als IO_3^- in $\mu\text{g}/\text{l}$ in de monsteroplossing			
	0	10	20	40
2,0	25	31	40	60

De waarden liggen $\pm 20 \mu\text{g I}/\text{l}$ te hoog.

2.4.8 Discussie

Bovenstaande proeven wijzen opnieuw op het enorme belang van een goede mengvolgorde. De Ce-As reactie blijkt een complex geheel te zijn, waarbinnen allerlei nevenreacties kunnen storen. Op grond daarvan is het van belang, dat na elke toevoeging goed gemengd wordt om een zo reproduceerbaar mogelijk geheel te verkrijgen.

Met de nu ontwikkelde meetvolgorde is het mogelijk monsters te onderzoeken, waarin KMnO_4 aanwezig is. Maar ook andere oxidatiemiddelen zullen waarschijnlijk niet storen.

Daarom wordt in het volgende deelverslag opnieuw een poging gedaan om het jodiumgehalte in brood te bepalen.

2.5 Deelverslag 5

Verassing in aanwezigheid van kaliumpermanganaat met reductie van de as.

2.5.1 Doel:

Het uitvoeren van een aantal verassingen met KMnO_4 en het bepalen van het I gehalte in de as met behulp van de nieuwe mengvolgorde.

2.5.2 Samenvatting:

In dit deelverslag worden een aantal verassingen uitgevoerd met o.a. variatie in het KMnO_4 gehalte en de verassingstijd.

De mogelijkheid van absorptie van de I aan het neerslag in de monsteroplossing is bekeken, door het neerslag aan te zuren en de aanwezige bruinsteen te reduceren.

2.5.3 Conclusie:

De resultaten van de verassing zijn minder betrouwbaar. De verassings- en de opwerkingsstap kunnen daar beide de oorzaak van zijn. Daarom verdient het aanbeveling de stoomdestillatie (4) als zuiveringsstap in te lassen. Hierdoor zal het mogelijk zijn de verassing en de opwerking gescheiden te beoordelen en is tevens een betrouwbare methode beschikbaar om eventuele monsters te onderzoeken.

2.4 Inleiding:

Het analyseren van veraste monsters is in deelverslag 2 niet mogelijk gebleken, omdat de Ce-As reactie gestoord werd door de aanwezige oxidatiemiddelen in de as.

Door het veranderen van de mengvolgorde en het vergroten van de As toevoeging (deelverslag 4) bij de Ce-As reactie blijkt het mogelijk te zijn in aanwezigheid van KMnO_4 een juiste meting te verrichten.

Daarom wordt nu een nieuwe poging gedaan om veraste monsters te analyseren.

De nu toegepaste meetvolgorde wordt:

0,5 ml monster + 0,1 ml standaardadditie + 0,75 ml As-reagens + 0,1 ml
2 N HNO_3

tijdje laten staan om een evenwichtstoestand in de cuvet te krijgen (1 à 10 minuten)

+ (10 μl Hg^+) + 1 ml Ce-reagens.

Er moet na iedere toevoeging goed gemengd worden.

2.5.5 Reagentia

Als bij deelverslag 2.

2.5.6 Apparatuur

Als bij deelverslag 2.

2.5.7 Uitvoering

Er zijn voor dit deelverslag meerdere verassingsreeksen uitgevoerd, waarbij o.a. variatie is aangebracht in de hoeveelheid KMnO_4 en de verassingstijd. Als monster is steeds een en hetzelfde brood gebruikt. De verschillende reeksen worden apart besproken. De verassing en opwerking is in deelverslag 2 beschreven.

2.5.7.1 Variatie in de KMnO_4 toevoeging

Er zijn 2 x 3 monsters verast met resp. 17, 19 en 21 ml KMnO_4 (normaal is 15 ml).

1 x 3 monsters zonder en 1 x 3 monster met een toevoeging vooraf van 200 μg I/l als IO_3^- berekend naar de monsteroplossing.

De verassingsduur is 5 uur.

Resultaat:

De gehalten van de monsters zonder toevoeging variëren van 31 tot 40 μg I/l. De monsters met toevoeging van 190 tot 260 μg I/l.

De hoge toevoeging is toegepast om de kwaliteit van de smelt te testen, maar meettechnisch leverde het wel problemen op. Het hoge gehalte kan verlaagd worden door een tussenverdunning of door minder monster in de cuvet te doen. Er is gekozen voor een toevoeging van 0,2 ml aan de cuvet.

Na de verassing blijkt geen van de monsteroplossingen paars gekleurd te zijn. Alle toegevoegde KMnO_4 is omgezet naar Mn^{4+} en Mn^{2+} . Bij de resultaten is geen duidelijk verband tussen de hoeveelheid KMnO_4 en het gedetecteerde gehalte.

2.5.7.2 Variatie in de verassingstijd.

Resultaten in $\mu\text{g I/l}$ in de monsteroplossing

toevoeging	zonder			20 $\mu\text{g I/l}$ als IO_3		
	4 uur	6 uur	8 uur	4 uur	6 uur	8 uur
verassingstijd kroes gehalte	D 10	E 38	H 32	K 56	M 45	N 51

De resultaten zijn redelijk. Er is geen duidelijk verschil te constateren qua verassingstijd op monster D na. Deze monsteroplossing bevatte veel koolstof, hetgeen wijst op een slechte verassing. Hieruit volgt dat broodmonsters minimaal 6 uur verast moeten worden. Direct na de opwerking is van de monsters M en N een deel van de oplossing gecentrifugeerd. De rest is geklaard door het neerslag te laten bezinken. De meetwaarde in de laatste enigszins troebele monsteroplossingen is gelijk aan het cijfer verkregen in de gecentrifugeerde monsters. Het gehalte neemt na enige dagen enigszins af, hetgeen bij de oplossing mét neerslag iets sneller verloopt.

2.5.7.3 Verassing gedurende de nacht (\pm 14 uur)

Oelschläger (4) geeft aan dat een verassing gedurende de nacht geen bezwaar is.

Resultaten in $\mu\text{g I/l}$ in de monsteroplossing

toevoeging	zonder			20 $\mu\text{g I/l}$ als IO_3		
	blanko	brood	brood	blanko	brood	brood
monster gehalte	0	19	12	0	24	25

(reëel zou zijn 30 à 40 zonder en 50 à 60 met toevoeging)

De beide blanco's bevatten nog zoveel KMnO_4 dat de meting is uitgevoerd met 0,2 ml monsteroplossing en 1 ml As^{3+} .

Er is ook een blanco gemaakt en gemeten zonder verassing. De meting is uitgevoerd met 0,2 ml monsteroplossing en 1,5 ml As^{3+} . De meetwaarde was 4 $\mu\text{g I/l}$. Aan de blanco was 20 $\mu\text{g I/l}$ toegevoegd.

Uit deze resultaten blijkt, dat een blanco ondanks de nieuwe meetmethode zoveel KMnO_4 bevat, dat hij niet meer te meten is.

Een van de monsters met toevoeging is aangezuurd met gec. HNO_3 .

De HNO_3 wordt in kleine hoeveelheden toegevoegd. Na iedere toevoeging ontwijkt er een veel CO_2 uit de oplossing. Dit houdt pas op als de pH gedaald is tot 1.

Het neerslag is voor ongeveer de helft opgelost en de meetwaarde is 25 $\mu\text{g I/l}$ (+ 50% rel.).

De rest van het neerslag is in oplossing gebracht door hydrazine toe te voegen. Er ontwijkt gedurende een dag een stroom van belletje (reactieproducten van hydrazine), terwijl het neerslag vrijwel geheel oplost. Door de overmaat hydrazine is geen meting mogelijk (zie deelverslag 4). Na terugtitratie met KMnO_4 tot het begin van een bruinneerslag is de meetwaarde omgerekend 28 $\mu\text{g I/l}$ (+ 50% rel.).

2.5.8 Discussie

Uit de uitgevoerde proeven komt naar voren, dat een rechtstreekse detektie na de verassing een riskante zaak is. De verkregen resultaten zijn deels redelijk, deels matig.

De oorzaak kan zowel bij de verassing en de detektie als bij opwerking liggen.

Om meer zekerheid in deze te hebben is besloten om de methode van Oelschläger (4) geheel na te werken en met name de stoomdestillatie. Indien deze stoomdestillatie goed werkt, kunnen bovenstaande problemen beter aangepakt worden, omdat de drie factoren dan apart bekeken kunnen worden.

2.5.9 Literatuur

- 4) Oelschläger, Feyler;
Landwirtsch. Forsch. 29 3/4 (1976) 235.

3. Algemene samenvatting

De mogelijkheden voor de bepaling van jodium in levensmiddelen na een droge verassing met behulp van de Ce/As reactie werden onderzocht. Opzet was het jodium direkt te meten in een extrakt van de as. Hiertoe is het noodzakelijk interferenties te meten via een stap waarbij het I^- aan Hg^+ gebonden wordt. Deze detektiemethode werd getest aan de hand van standaarden waaraan storende stoffen toegevoegd werden. Het bleek dat de volgorde van het toevoegen van de reagentia erg belangrijk is. De meetmethode bleek voor de onderzochte testmengsels goed te voldoen.

De meting na verassing van monsters waarbij $KMnO_4$ als verassingshulp gebruikt werd, bleek geen goede resultaten te geven, door storing van $KMnO_4$ bij de meting.

Daaraan werden een aantal alternatieve smelten onderzocht, echter zonder positief resultaat. Getracht werd vervolgens de overmaat $KMnO_4$ in de meetoplossing te verwijderen met behulp van reductiemiddelen als thio, hydroxylamine en hydrazine en As^{3+} . Het As^{3+} bleek in de restmengsels goed te voldoen.

Met de aldus opgedane ervaring werden wijzigingen in de oorspronkelijke methode aangebracht, waarna de verbeterde versie gebruikt werd bij het onderzoek van broodmonsters. Er werden over het algemeen te lage resultaten gevonden. Mogelijke oorzaken hiervoor liggen en in de verassing en/of de extraktie van het jodium uit de as. Om dit te onderzoeken zal de stoomdestillatie volgens Oelschläger noodzakelijk zijn. Het operationeel maken van deze techniek heeft bovendien als voordeel dat een, zij het bewerkelijke, referentiemethode beschikbaar komt.

