

Afdeling Meststoffen/diervoerders

1981-06-10

VERSLAG 81.51

Pr.nr. 505.0010

Project: Ontwikkeling en verbetering van  
chemische onderzoekmethoden

Onderwerp: Literatuuroverzicht jodium-  
bepaling

Verzendlijst: directeur, sektorhoofd (3x), direktie V.K.A. (Van Stigt  
Thans), afd. Meststoffen/diervoerders, Normalisatie, Pro-  
jectbeheer.

Projekt: Ontwikkeling en verbetering van chemische onderzoekmethoden

Onderwerp: Literatuuroverzicht jodiumbepaling.

---

Doel:

Keuze van een of meerdere analysetechnieken voor de bepaling van jodium.

Samenvatting:


Naar aanleiding van vragen naar het jodiumgehalte in gangbaar en alternatief voortgebrachte levensmiddelen is de ontwikkeling van een of meerdere bepalingsmethoden ter hand genomen.

Als eerste fase in deze ontwikkeling is dit overzicht samengesteld, waaruit twee methoden naar voren komen, die getoetst zullen worden in levensmiddelen.

Conclusie:

Voor voedingsmiddelen, veevoeders en veevoedergrondstoffen (premixen) biedt de ionselectieve jodide-elektrode in combinatie met een verassing goede perspectieven. Wanneer de ionselectieve elektrode bij bepaalde monsters geen betrouwbare resultaten levert, is de Ce-As-reaktie een goed alternatief. Deze reaktie is bovendien geschikt voor automatisering m.b.v. een autoanalyzer.

---

Verantwoordelijk: ir P. Hollman 

Medewerker/samensteller: ing. P. Kienhuis



## Inhoud

1. Inleiding
  
2. Methodes
  - 2.1 Vorbewerking
    - 2.1.1 De verassing
    - 2.1.2 De natte destructie
    - 2.1.3 De extractie
    - 2.1.4 Geen vorbereking
  
  - 2.2 De detectie
    - 2.2.1 De reactie van Ce(IV) met As(III)
    - 2.2.2 Kolorimetrise bepaling van I<sub>2</sub> in tetra
    - 2.2.3 De ionselektieve elektrode
    - 2.2.4 De AOAC methode
    - 2.2.5 Kolorimetrise bepaling van HOI
    - 2.2.6 Spektrofotometrise bepaling van TPI
    - 2.2.7 Spektrofotometrise bepaling van I(SCN)<sub>2</sub><sup>-</sup>
    - 2.2.8 Reaktie van thiocynaat met NO<sub>2</sub><sup>-</sup>
    - 2.2.9 en 2.2.10 Röntgenfluorescentie en N.A.A.
  
3. Discussie
  
4. Conclusie
  
5. Literatuur

## 1. Inleiding

Het doel van dit overzicht is om te komen tot een of meerdere analysetechnieken voor de bepaling van jodium in voormengsels ( $+100 \text{ ppm I}^-$ ) en produkten voor humane en dierlijke voeding (0,01 tot 1 ppm).

Het probleem van de jodiumbepaling zit in het feit, dat jodium op een groot aantal manieren kan reageren met metaalionen en organische stoffen. Daarbij komt het in een 3-tal stabiele oxidatie toestanden voor.

Het is daarom noodzakelijk jodium voor de definitieve bepaling zoveel mogelijk te scheiden van zijn matrix - destrueren (droog of nat), destilleren, extraheren - en/of storende stoffen te complexeren.

De uiteindelijke detectie wordt vaak colorimetrisch uitgevoerd, waarbij gebruik gemaakt wordt van een groot aantal verschillende reactiemogelijkheden.

Verder bestaat er een ionselektieve elektrode, die zeer gevoelig is voor jodide en over een groot bereik gebruikt kan worden.

Tenslotte is het mogelijk met gecompliceerde apparatuur (neutron activation analysis (NNA) en röntgenfluorescentie) tot een resultaat te komen.

## 2. Methodes

### 2.1 Vorbewerking

#### 2.1.1 De verassing

De verassing is tegenwoordig de meest gebruikte vorbewerkingsmethode.

Het is in eerste instantie een prettige methode, omdat ze vrij rigoreus is voor al het organische materiaal, terwijl er weinig toevoegingen nodig zijn, zoals bij de natte destruktie.

Ook gaat bij de verassing het Hg verloren, dat een bijzonder storende stof is, door de enorm sterke binding ervan met jodium (16).

Het grote nadeel van de verassing is echter de vluchtigheid van het jodium bij de gebruikelijke verassingstemperaturen.

Bij een onbehandeld produkt gaat dan ook een groot deel van het jodium verloren.

Het eerste antwoord daarop was het toevoegen van een alkalische smelt aan de monsters.

De AOAC gebruikt daarvoor  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$  en alcohol (6).

Andere stoffen zijn  $\text{ZnSO}_4$  (4 - 16 - 19),  $\text{KOH}$  (7 - 12 - 16 - 19),  $\text{MgO}$  (12) en  $\text{KMnO}_4$  (12). Het doel van de smelt is het vasthouden van het jodium. Daartoe zijn alkalische stoffen zeer goed geschikt.

Een nadeel is echter, dat in alkalisch milieu de oxidatie bemoeilijkt wordt. Vandaar dat  $\text{ZnSO}_4$  en/of  $\text{MgO}$  worden toegevoegd. Hiertoe ontstaat er een zeer luchtige as en daardoor voor de luchtzuurstof een betere toegankelijkheid van de te verassen stof.

$\text{KMnO}_4$  wordt bij (12) toegevoegd, om een zodanige smelt samen te stellen, dat de zuurstof van binnenuit geleverd wordt en niet door de lucht.

Met behulp van een alkalische smelt is het mogelijk het verlies aan jodium te beperken tot 10 à 30%.

Het volgende probleem is de verontreiniging van de monsters onderling en vanaf de moffelwand.

De moffelwand bevat nl. daarop neergeslagen jodium, dat de monsters weer kan verontreinigen (ongewoon hoge blanco's kunnen daarvoor een aanwijzing zijn).

Pas na een verhitting tot  $1000^\circ\text{C}$  gedurende 2 uur is een moffel jodiumvrij (12).

De remedie tegen het nog steeds aanwezige verlies van 10 à 30% en tevens tegen de verontreiniging is het afsluiten van de verassingsschaal met een deksel (4 - 12 - 19).

Dit blijkt een goed middel te zijn, waardoor het verlies tijdens de verassing gereduceerd wordt tot 0 à 5%.

Het nadeel is echter, dat op deze manier nog minder luchtzuurstof kan toetreden tot de te verassen stof.

Vandaar dat (12)  $\text{KMnO}_4$  toevoegt aan de smelt.

Het beste materiaal, waarin verast kan worden, blijkt nikkel te zijn. Porcelein geeft namelijk Si af. Pt schalen geven Pt af. In beide gevallen blijken er dan problemen te bestaan bij de opwerking (12). Bovendien reageert de alkalische smelt met glas en porselein.

De toegepaste temperatuur varieert van 450°C tot 600°C. De verassingstijd van 15 min. tot een hele nacht. Ook nu weer spelen de tegengestelde eisen van optimale verassing en minimaal jodiumverlies een rol. Toch heeft men de neiging om de hogere temperaturen te gebruiken, omdat anders geen volledige verassing verkregen wordt.

De opwerking van de veraste monsters vindt meestal plaats door ze op te lossen in gedestilleerd water en daarna te dekanteren na centrifugeren.

Het oplossen in zuur heeft als nadeel, dat daardoor ook de metalen meegenomen worden, wat soms een extra storingskans betekent. Het filtreren heeft als nadeel, dat een onevenredig groot deel van de jodium op het filter achter blijft.

Tevens bevatten eventuele koolstofdeeltjes een onevenredig grote hoeveelheid jodium, iets dat ook een nadeel is bij het centrifugeren. Het bovenstaande is ontdekt door gebruik te maken van  $^{131}\text{J}$  als tracer (4 - 17).

Een bijzonder goede opwerkingstechniek is de destillatie (12) van jodium na omzetting van jodaat in jodium bij 150-160°C. Op deze manier wordt ook jodium, dat geabsorbeerd is aan koolstof kwantitatief meegenomen. Het nadeel is de bewerkelijkheid van de methode. Voor een 100% analyse is ze echter wel noodzakelijk. Bij de destillatie trad in eerste instantie ook een jodiumverlies op van  $\pm 25\%$ . Uit traceronderzoek is toen gebleken, dat deze fraktie gekondenseerd was aan het eind van de koeler. Door aan het eind van de destillatie de koeler te laten leeglopen en nog even stoom door te leiden werd het probleem opgelost.

Over het algemeen kan gezegd worden, dat m.b.v. een goede alkalische smelt en met een geschikte afgesloten verassingsschaal het mogelijk is om tot een recovery te komen van meer dan 90%. (12) klaimt zelfs, dat hij een 100% recovery heeft, mede doordat hij een eventueel minder geslaagde verassing kan opvangen door de daarbij aansluitende destillatie.

Het nadeel is echter, dat het een tijdrovende procedure is en niet geschikt voor grotere aantallen monsters.

De meeste auteurs stellen zich dan ook tevreden met een recovery van 90 à 95%.

In de onderstaande opmerkingen worden o.a. een aantal ideeën naar voren gebracht, die de moeite waard zijn om verder uit te werken.

#### Opmerkingen

- Het probleem bij de destillatie kan een tip zijn voor andere situaties, waarbij  $I_2$  verlies optreedt. Bijv. het oplossen van de as in warm water of het uitwassen van een filter met warm water, enz. (wordt o.a. toegepast bij (6)).
- Bij (20) en (21) wordt de mogelijkheid vermeld om te verassen in een zuurstofmilieu en onder verhoogde druk (300 bar). Daardoor vindt een snelle verassing plaats bij een lagere temperatuur.
- Het toevoegen van extra jodium aan het monster om het verliespercentage te bepalen, gaat niet op, doordat anorganisch jodium zich anders gedraagt dan organisch gebonden jodium.
- Bij (4) is een kwartsbuisje met deksel in een ruimere en langere kwartsbuis geschoven en zo verast.  
Dit om onderlinge verontreiniging te voorkomen.
- Bij (7) wordt een recovery gevonden van  $99 \pm 2,5\%$ . De auteur maakt gebruik van dunne lange verassingsbuizen (14 x 140 mm). Daarbij wordt een beperkte (200 mg organisch materiaal) hoeveelheid monster verast. Het voordeel van zo'n lange buis is, dat eventueel vervluchtigd jodium neer kan slaan op de wanden van de buis en zo wordt meegenomen bij de opwerking.

- Het nadeel van de AOAC methode is, dat er zonder deksel verast wordt en dan ook nog zeer kort, waardoor veel kans bestaat op een slechte verassing.

Bij vergelijkingsproeven wordt de methode vaak aangehaald, wat dus in wezen van weinig waarde is.

- (12) en (21) vermelden, dat jodaat minder vluchtig is dan jodide. Mede daarom past (12) een oxidatiemiddel ( $\text{KMnO}_4$ ) toe in zijn smelt.

Ook (13) wijst daarop, maar dan wel bij de natte destructie.

- Bij een overmaat  $\text{ZnSO}_4$  bestaat het gevaar, dat het jodium sneller gaat vervluchtigen. Doordat  $\text{ZnCO}_3$  bij  $\pm 550^\circ\text{C}$  omgezet wordt in  $\text{ZnO}$ , verdwijnt daardoor een deel van de alkalische kracht van de smelt (16). Bij (4) wordt vermeld, dat het herhaaldelijk toevoegen van  $\text{ZnSO}_4$  aan de smelt tijdens de verassing nadelig is. Mogelijk wordt dit ook veroorzaakt door het bovenstaande feit en niet door het herhaaldelijke afkoelen en opwarmen.
- (7) merkt op, dat het oplossen van de as in verdund zuur een verlies van jodium tot gevolg heeft. Hij veronderstelt, dat de ontstane  $\text{CO}_2$  HI meeneemt bij het ontwijken.

### 2.1.2 De natte destructie

De 2e mogelijkheid voor het scheiden van de jodium van de organische stof is de natte destructie.

Ze is toegepast door (1), (13) en (17).

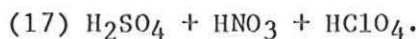
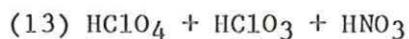
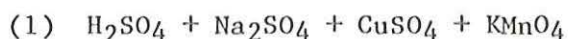
De destructie wordt over het algemeen afgewezen, omdat ze hoge blanco's met zich zou meebrengen. Verder bevindt de jodium zich na de destructie in een milieu van sterk zuur, dat door een aantal auteurs als ongewenst wordt beschouwd.

(12) geeft aan dat het vroeger gebruikelijk was om chroomzuuranhydride toe te passen bij de destructie. Nu blijkt dit echter de oorzaak te zijn van hoge en variabele blanco's bij de colorimetrische Ce-As bepaling.

Vandaar dat men toen is afgestapt van de destructie.



In de huidige samenstelling komt het chroomzuuranhydride niet meer voor. De samenstelling is nu als volgt:



(1) is en voorschrift en vermeldt geen resultaten.

(13) en (17) vermelden lage blanco's en geen storingsen bij de bepaling.

(17) vermeldt, dat jodiumstandaarden wel of niet gedestruerd gelijke gehalten bevatten.

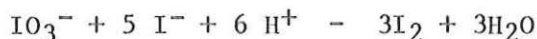
Als recovery over de gehele bepaling wordt  $99 \pm 2\%$  gemeld.

Het opmerkelijke van de destructie is, dat ze zoveel weg heeft van de destillatie. Terwijl bij de eerste geen jodium mag ontsnappen, moet bij de laatste alles juist ontwijken. Het grote verschil is echter, dat de eerste in een sterk oxiderend milieu plaatsvindt en de laatste in een licht reducerend milieu. De diverse auteurs wijzen er dan ook op dat de oxydatiepotentiaal tijdens de gehele destructie zo groot moet zijn, dat alle vrijkomende jodium direkt omgezet wordt in jodaat.

De destructietemperatuur moet  $\pm 170^\circ\text{C}$  zijn. Boven de  $180^\circ\text{C}$  treedt er een verlies van jodium op (13).

Testen met  $^{131}\text{J}$  geven aan, dat jodium al na 30 min. na de destructie begint te vervluchtigen uit het destruaat. In hoeverre dit afhankelijk is van de oxydatiepotentiaal wordt niet vermeld (13).

Bij de AOAC methode (6) wordt gebruik gemaakt van de reactie.



Deze reactie gebeurt snel en kwantitatief in zuur milieu.

Deze reactie kan de oorzaak zijn van het jodiumverlies uit het destruaat (13). (9) maakt van deze reactie gebruik om  $\text{IO}_3^-$  in  $\text{I}_2$  om te zetten en het daarna te laten reageren met  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , waardoor het  $\text{I}^-$  ter beschikking komt (niet vluchtig en meetbaar).

Dit laatste kan een nuttige suggestie zijn om destruatens te beschermen tegen vervluchtiging van jodium.

Resumerend kan gezegd worden, dat de destructie (op de juiste manier uitgevoerd) gelijkwaardig is aan de verassing. De enige nadelen zijn de noodzaak om met sterke zuren te werken en de bewerkelijkheid.

### 2.1.3 De extractie

De extractie wordt uitgevoerd door (2) en (9). (2) voert haar uit bij anorganische voormengsels en (9) in zoutoplossingen en zeewater.

In beide gevallen wordt het jodium vanuit een polair milieu (water) overgebracht in een apolair milieu (resp. tetra en chloroform), waarna de meting plaatsvindt in het apolaire milieu.

De beperking van de beide methodes ligt in het feit, dat ze alleen toegepast zijn voor de bepaling van anorganisch jodide in anorganisch materiaal.

Bij bovengenoemde monsters is de extractie een goede en snelle methode. Bij organische produkten zal de extractie vooraf moeten worden gegaan door een natte of droge destructie.

### 2.1.4 Geen voorbereiding

Er zijn 3 auteurs, die geen voorbereiding toepassen op hun organische monsters. Het betreft in alle gevallen een ionselectieve elektrode meting. (3) past de elektrode toe voor bepaling van KI en EDDI toevoegingen aan voedingsmiddelen.

(14) en (15) passen ze toe in melk en melkprodukten, waaraan toevoegingen van  $I^-$  en iodophor gedaan zijn.

In alle 3 gevallen betreft het dus toegevoegd jodium. De metingen gaan goed, de recovery varieert van 90 tot 120%.

Resumerend kan gezegd worden, dat het mogelijk is toevoegingen van jodium aan voedingsmiddelen te bepalen, waarvan bekend is, dat ze geen irreversible reacties aangaan met de matrix (b.v. melk, zeewater). Het is daarbij gewenst bij de detectie uit te gaan van een methode, waarbij de standaardadditiemethode wordt toegepast.

## 2.2 De detectie

### 2.2.1 De reactie van Ce(IV) met As(III)



(geel)

De detectie berust op de afname van het geelgekleurde Ce(IV) ion, waarbij jodide als katalysator optreedt.

Eventueel aanwezig jodaat wordt in het sterk zure reactiemilieu en door het reducerende As(III) binnen een paar minuten omgezet in I<sub>2</sub> en I<sup>-</sup> en neemt daarna ook deel aan de katalytische werking. Nu is het mogelijk om op diverse manieren gebruik te maken van deze reactie.

Ten eerste door een 2 puntsmeting (1) (4) (5) (12) (17) (19). Daarbij is het verschil tussen de extinctie van blanko en monster op een bepaald tijdstip (± 20 min. na het begin van de reactie) een maat voor de [I]. Vanzelfsprekend moet deze tijdsduur precies gelijk zijn bij standaard en monster. Ook is het mogelijk de reactie na een bepaalde tijd te stoppen en dan de intensiteit te bepalen (4). De tweepuntsmeting wordt veelvuldig geautomatiseerd. Het voordeel van de automatische methode is, dat het tijdstip tussen begin van de reactie en het moment van bepalen precies vastligt.

De 2e mogelijkheid is het bepalen van het reactieverloop (7) (13). Daarbij laat men de recorder het verloop van de extinctie schrijven, waaruit men grafisch de reactiesnelheid bepaalt. Door toevoegingen van standaarden bepaalt men dan het verband tussen reaktiesnelheid en jodide concentratie. Aangezien dit lineair behoort te zijn is hieruit af te lezen of en in welke mate de reactie gestoord wordt.

De 2e methode is weliswaar bewerkelijker, maar wel betrouwbaarder. Voor kleinere series monsters is ze zelfs sneller, omdat voor het bepalen van de  $t_g \alpha$  de reactie maar een paar minuten gevolgd hoeft te worden.

De reactie wordt gestoord door een groot aantal stoffen. Enerzijds stoffen, die het jodium binden, anderzijds stoffen, die meedoen aan de redox reactie en haar vertragen of versnellen.  $Ag^+$  en  $SO_4^{2-}$  vertragen b.v. de reactie en  $Mn^{2+}$  en  $Br^-$  versnellen haar. Deze storingen kunnen grotendeels opgevangen worden door standaard toevoegingen.

(13) heeft de betrouwbaarheid van de Ce-As reactie (het idee is echter ook bruikbaar bij andere bepalingen) verhoogd, door  $Hg^{2+}$  toe te voegen aan een deel van het monster. Hierdoor wordt een ideale blanco verkregen, aangezien het  $Hg^{2+}$  alle jodide aan zich bindt ( $S_{Hg_2I_2} = 1,2 \times 10^{-28}$ ) en de rest van de matrix met rust laat. De overmaat  $Hg^{2+}$  mag echter niet te groot zijn om te voorkomen, dat storende stoffen (b.v.  $Cl^-$  en  $Br^-$ ) ook gebonden worden.

De meting is verder temperatuurgevoelig. (7) vermeldt, dat deze gevoeligheid beduidend minder is, wanneer gemeten wordt bij 366 nm en niet bij de gebruikelijke 420 nm. De auteur heeft geen verklaring gegeven voor dit ongewone verschijnsel.

(12) en (17) wijzen op het feit, dat een constante  $Cl^-$  concentratie (te regelen door een overmatige  $Cl^-$  toevoeging) de meting betrouwbaarder maakt en tevens een beduidend rechte lijn veroorzaakt.

De detectie limiet van deze bepalingreactie ligt bij een meetconcentratie van 0,01 ppb gemeten m.b.v. de  $t_g \alpha$  methode. De standaard deviatie ligt rond de 1-3%.

### 2.2.2 Kolorimetriscbe bepaling van I<sub>2</sub> in tetra (2)

Bij deze detectiemogelijkheid wordt de I<sub>2</sub> geextraheerd vanuit de waterige oplossing in tetra.

De I<sub>2</sub> kleurt de tetra en kan daarom kolorimetriscb bepaald worden. De aanwezige I<sup>-</sup> en IO<sub>3</sub><sup>-</sup> worden resp. geoxideerd en gereduceerd door de aanwezigheid van perhydrol en zwavelzuur.

De methode is niet bruikbaar bij gehaltenes lager dan 0,1 ppm in de meetoplossing (bij inweeg 10 g - 0,001% aan jodium).

De methode is goed geschikt voor veevoedingszouten zonder de aanwezigheid van organische stof.

### 2.2.3 De ionselektieve elektrode (3) (14) en (15)

De ionselektieve jodium elektrode is lineair in het concentratiegebied van 10 ppb en 1000 ppm.

De elektrode meet alleen de I<sup>-</sup> concentratie en niet de andere oxidatie toestanden van het jodium. Wil men deze meebepalen, dan zullen ze eerst omgezet moeten worden. Ook irreversibel gebonden jodium speelt geen rol in de meting.

Er zijn 2 manieren om de elektrode te gebruiken.

Ten eerste de direkte potentiaalmeting. Het verkregen aantal mv's wordt via een ijklijn gerelateerd aan een jodiumgehalte. Ten tweede de standaardadditiemethode, waarbij het verschil tussen 2 metingen wordt gerelateerd aan een jodiumgehalte. De tweede methode is betrouwbaarder, omdat er dan ook rekening wordt gehouden met matrix effecten.

De nauwkeurigheid van de bepaling is echter minder, omdat er sprake is van een verschilmeting.

In (11) wordt over een bepalingmethode voor de fluorelektrode gesproken, waarbij gebruik wordt gemaakt van meerdere toevoegingen, waardoor de meting betrouwbaarder wordt. De methode is van toepassing op elke elektrode, die de wetten van Nernst volgt.

Tenslotte is het mogelijk de meetoplossing te maskeren met complexvormers en door toevoeging van zouten de ionenactiviteit te stabiliseren.

De standaardafwijking ligt bij (14) (standaardadditiemethode) rond de 3% en de recovery tussen de 90 en 110%.

#### 2.2.4 AOAC methode (6)

Bij de AOAC methode voor voormengsels met weinig minerale bestanddelen, wordt alle jodium omgezet in jodaat. Wanneer daarna  $I^-$  wordt toegevoegd ontstaat er een reactie van  $I^-$  met  $IO_3^-$  waarbij  $I_2$  gevormd wordt.

De ontstane  $I_2$  wordt getitreerd met thio.

#### 2.2.5 Kolorimetriscbe bepaling van HOI (8)

Bij (8) wordt gesproken over de reactie van HOI met leuco crystal violet.  $I^-$  en  $I_2$  worden in eerste instantie door N-chlorosuccinimide en succinimide omgezet in HOI, dat daarna reageert met leuco crystal violet onder vorming van kristalviolet. Een stof met een bijzonder hoge extinctie coëfficiënt.

De reactie is deels katalisch, omdat het  $I^-$  weer vrijkomt. Na  $\pm$  30 min. blijkt de reactie echter te stoppen door nevenreacties van het  $I^-$ .

De ijklijn loopt van 0 - 20 ppb. De meting vindt plaats bij 592 nm.

De reactie wordt versterkt door nitriet en bromide, maar niet al te sterk. Door een additiemethode zou dit te ondervangen zijn.

Cyanide, sulfide en phenol verhinderen de reactie.

Gehaltes van 10 ppb Cyanide, 100 ppb sulfide en 50 ppb fenol kunnen getolereerd worden.

Resumerend lijkt deze methode te kunnen concurreren met de Ce-As reactie en de ionselektieve elektrode, qua gevoeligheid en bewerkelijkheid.

Dit kan voordelig zijn, wanneer een van beide methodes niet toe te passen is bij een specifiek monster.

Als nadeel moet vermeld worden, dat toepassing van de methode op praktijkmonsters niet wordt beschreven.

#### 2.2.6 Spektrofotometrische bepaling van TPI (9)

In waterig milieu reageert jodide met 2,4,6-triphenylpyrylium. Deze reactie is vrij specifiek. Het gekleurde reactieproduct is slecht oplosbaar in water, maar goed oplosbaar in chloroform. Vandaar, dat er een extractie plaatsvindt. De afgescheiden chloroform wordt gemeten bij een golflengte van 545 nm.

De gebruikte standaarden lagen tussen de 0 en 120  $\mu\text{g/ml I}^-$ .

Deze bepalmogelijkheid is dus minder geschikt om tot extreem lage gehalten te komen. Het grote voordeel is echter de extractiestap, waardoor een scheiding van de matrix plaatsvindt.

Bij de beschrijving wordt uitgegaan van in water opgeloste jodide. Het zou de moeite waard zijn om het extraheren met een verast monster uit te voeren.

Mogelijkerwijs wordt het geabsorbeerde jodium (aan koolstof b.v.) ook meegenomen, wat van groot belang kan zijn bij moeilijk te verassen monsters.

De bepaling wordt sterk gestoord door  $\text{ClO}_4^-$ , dat een onoplosbaar complex aangaat met het reagens.

$\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  en  $\text{SO}_4^{2-}$  storen ook, maar bij constante concentratie is de afwijking klein en daarmee toepasbaar.

$\text{IO}_3^-$  wordt in het zure reactiemilieu en met toevoeging van  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  kwantitatief in  $\text{I}^-$  omgezet.

Resumerend een interessante bepalingstechniek die echter door zijn geringe gevoeligheid slecht toepasbaar is in levensmiddelen.

2.2.7 Spektrofotometrische bepaling van  $I(SCN)_2^-$  (10)

$I_2$  en  $I^-$  reageren met thiocynaat. Onder invloed van  $H_2O_2$  en in zuurmilieu wordt dan het gekleurde  $I(SCN)_2^-$  gevormd.

De methode bevat 2 nadelen.

Ten eerste is ze vrij ongevoelig met een meetconcentratie van 0,4 - 2,7 ppm.

Ten tweede wordt de praktische uitvoering bemoeilijkt door het feit, dat de meting bij  $0^\circ C$  plaats moet vinden, omdat het reactieproduct bij  $20^\circ C$  direkt ontleedt.

Deze methode is daarom niet interessant.

2.2.8 Reactie van thiocynaat met  $NO_2^-$  (16)

$I^-$  werkt katalytisch op de reactie tussen  $NO_2^-$  en thiocynaat.

De auteur heeft deze methode vergeleken met de As-Ce reactie en is tot de conclusie gekomen, dat deze methode een iets hogere gevoeligheid en een rechttere ijklijn oplevert.

De meting vindt plaats bij 450 nm. De werkstandaarden variëren van 0-20 ng/ml.

De auteur past de reactie toe op een autoanalyser en gaat dus uit van een 2-puntmeting.

De recovery is  $90 \pm 19\%$  (verschil meting!).

De detectielimiet is 1 à 2  $\mu g$  I/100 g.

de precisie: melkpoeder  $142 \pm 10,5$   $\mu g/100g$

melk  $17,8 \pm 3,5$   $\mu g/100g$

De reactie wordt weinig gestoord door  $Cl^-$  en  $Br^-$  en evenmin door  $Hg(II)$ ,  $Mn(II)$ ,  $Fe(III)$ ,  $Cu(II)$ ,  $Zn(II)$  en  $Pb(II)$  toegevoegd voor de verassing van het monster ( $Hg$  stoort wel, maar verdwijnt bij de verassing).



De auteur heeft geen aandacht besteedt aan het volgen van de reactiesnelheid om op een zodanige wijze een betrouwbaarder eindresultaat te verkrijgen.

Resumerend een bijzonder interessante methode met grote mogelijkheden.

#### 2.2.9 en 2.2.10 Röntgenfluorescentie en NAA (18, 20)

(18) en (20) spreken respectievelijk van de mogelijkheid om gebruik te maken van de NAA (Neutron activation analysis) en de röntgen fluorescentie detectie voor het bepalen van het jodiumgehalte.

Deze methodes worden echter buiten beschouwing gelaten, omdat de apparatuur niet beschikbaar is.

### 3. Discussie

In (18) wordt een ringonderzoek beschreven over de jodiumbepaling in voedingsmiddelen (< 1 ppm). Er namen 8 laboratoria deel aan het onderzoek, waarbij 2 met een NAA detectie. De andere 6 pasten de alkalische verassing en de Ce-As reactie toe. De resultaten waren bedroevend. De totale relatieve standaard deviatie was 78%.

Voor de laboratoria afzonderlijk was de gemiddelde standaarddeviatie 20%. De spreiding van het laagste gehalte varieerde van 0,0089 ppm tot 0,65 ppm. Dit laatste wordt geweten aan het niet rekening houden met reagentia verontreiniging.

Praktisch gezien blijkt de jodiumbepaling moeilijk uitvoerbaar. Bij het artikel wordt weliswaar vermeld, dat de bewerking qua verassing en meting enorm verschilde per lab, maar niet hoe ze verliepen.

Daardoor geeft het wel aan, dat de jodiumbepaling moeilijk is uit te voeren, maar is er geen informatie uit te halen, die aangeeft hoe het wel moet.

In dit overzicht zijn een aantal voorbereidingsmethoden en detectiemethoden beschreven met het doel tot een bepaling te komen voor het meten van jodium in voedingszouten en voedingsmiddelen.

Bij voedingsmiddelen wordt ten eerste de eis gesteld, dat de bepaling gevoelig tot zeer gevoelig moet zijn.

De verdere eisen zijn betrouwbaarheid en praktische uitvoerbaarheid.

Wat betreft de gevoeligheid voldoen de volgende

detektiemogelijkheden:	detektielimiet in meetoplossing
a) Ce(IV) met As(III)	0,01 ppb
c) de ionselektieve elektrode	10 ppb
e) de reactie met leuco crystal violet	2 ppb
h) $\text{NO}^{-2}$ en thiocynaat	10 ppb.

In verband met de storingsgevoeligheid is het wenselijk over meerdere methodes te beschikken. Op die manier is er een spreiding van risico's mogelijk.

Qua praktisch werken komt de ionselektieve elektrode naar voren. Door het toepassen van de standaard additiemethode is de elektrode betrouwbaar, terwijl de gevoeligheid voldoende is. Daarom komt deze detectiemethode in aanmerking voor verder onderzoek. Het is daarbij wenselijk de meetmethode beschreven voor de fluorelektrode verder te onderzoeken (11).

Daarnaast is het noodzakelijk te beschikken over een katalytische methode, waarbij de Ce-As methode de voorkeur geniet. Deze methode is tevens aan te bevelen bij het onderzoek van grote aantallen monsters, aangezien ze via een autoanalyser geautomatiseerd kan worden.

Qua voorbereiding komen zowel de verassing als de natte destructie in aanmerking. Uit praktische overwegingen heeft de verassing de voorkeur.

Bij de meting van  $\text{I}^{-}$  in voormengsels komt de ionselektieve elektrode weer naar voren, direkt gevolgd door de extraktiemethodes. Er moet dan wel de eis gesteld worden, dat de monsters eerst verast of gedestruueerd worden, indien ze organisch materiaal bevatten.

Ook nu weer verdient de verassing een lichte voorkeur.

4. Conclusie

In het voorgaande is een overzicht gegeven van een 20-tal artikelen over de jodiumbepaling.

Voor zowel voormengsels als voedingsmiddelen geeft de ionselectieve elektrode, voorafgegaan door een verassing, goede vooruitzichten. Wanneer de ionselectieve elektrode bij specifieke monsters niet betrouwbaar blijkt, is de Ce-As reactie een goed alternatief.

Deze reactie is bovendien geschikt voor automatisering m.b.v. een autoanalyser.

5. Literatuur

1. Voorschrift:

Determination of IODINE ('58).

Geen vermelding herkomst.

Destructie, destillatie, Ce-As reactie, veevoeder.

2. Campen, Verhoosel, Chemisch Weekblad no. 30, 58 ('62) 374.

Extractie in tetra, colorimetrisch I<sub>2</sub> in tetra, voormengsels.

3. Hoover, Milton, Howard, J.AOAC vol. 54 no. 4 (1971) 760.

Oplossen in water, ionselectief, planten en voedingsmiddelen.

4. Matthes, Kiss, Stoepler. Fres Z. Anal. Chem. 267, 2 (1973)

89.

Vervolgd door:

5. Matthes, Flucht, Stoepler, Fres Z. Anal. Chem. 291 (1978)

217-20.

Verassen, Ce-As, autoanalyser, plantenmateriaal.

6. Methode AOAC uitgave 1975 nr. 7.098.

Verassen, titratie, thio, voormengsels.

7. Lauber. Anal. Chem. vol. 47 no. 4 (1975) 769.

Verassing, kinetische analyse Ce-As reactie, biologisch materiaal.

8. Lambert, Hatch, Mosier.

Anal. Chem. vol. 47 no. 6 (1975) 915.

Geen voorbereiding vermeld, Leuco crystal violet kleurreactie, geen toepassing vermeld.

9. Chadwick; Anal. Chem. vol. 47 no. 6 (1975) 933.

Oplossen, TPH SO<sub>4</sub> reactie, extractie, kleurmeting, zout.

- 10 Clark, Skoog; Anal Chem vol. 47 no. 14 (1975) 2458.  
Geen voorbereiding, thiocyanate complex, kleurmeting, geen toepassing vermeld.
- 11 Rix, Bond, Smith; Anal Chem vol. 48 no. 8 (1976) 1236.  
Theorie ionselectief, fluorelektrode.
- 12 Oelschläger, Feyler; Landwirtsch. Forsch. 29 3/4 (1976) 235.  
Verassing, destillatie, Ce-As kleurreactie, biologisch materiaal.
- 13 Gstrein, Maichin, Eustacchio, Knapp; Microchimica Acta I (1979) 291-302.  
Destructie, Ce-As kleurreactie, katalytische beschouwing, organisch en anorganische matrix.
- 14 Miles; J.AOAC vol. 61 no. 6 (1978) 1366.  
Geen voorbereiding, ionselectief, invloedbare kindervoeding.
- 15 Wheeler, Fell, Fleet, Ashley; Austr.J of Dairy Tech. Maart (1980) 26.  
Geen voorbereiding, ionselectief, melk.
- 16 Moxon, Dixon; Analyst vol. 105 april (1980) 344.  
Verassing,  $\text{NO}^{-2}$  + thiocynaat, autoanalyser, voedingsmiddelen.
- 17 Fischer, L'Abbe; J.AOAC jan. 1981.  
Publicatie no. 117. Bureau Nutritional Sciences.  
Destructie, Ce-As, Autoanalyser, voedingsmiddelen.
- 18 Heckman; J.AOAC vol. 62 no. 5 (1979) 1045.  
Ringonderzoek, verassing, Ce-As, NAA, autoanalyser, voedingsmiddelen.

19 Fioravanti en Halmi.

Mitt. Geb. Lebensmittelunters. Hyg. 1971, 62, 388.

Verassing, Ce-As, veevoer.

20 Montag, Grote; Z. Lebensmittel Unters. Forschung 0172 (1981)  
123.

Verassing, Röntgen fluorescentie detectie, levensmiddelen.

21 Koch, Koch-Dedic (1974)

Handbuch der Spurenanalyse.

Springer Verlag Berlin.