

METODĂ PENTRU MICRODOZAREA CATALITICĂ TITRIMETRICĂ A IODULUI DIN APE NATURALE

P. Soós

Reacția dintre Ce^{IV} și As^{III} , catalizate de iod, este mult studiată.

Gleu a stabilit pentru prima oară că reacția este lentă, însă viteza ei crește în prezența iodurii, osmiului și ruteniului (1).

Willard și Young au întrebuițat efectul catalitic al iodurii pentru dozarea cerimetrică a As^{III} (2).

Kolthoff și Sandell au aplicat pentru prima oară reacția $Ce^{IV} - As^{III}$ pentru dozarea microcantităților de iod (3,4), elaborând o metodă cronometrică, a cărei esență se rezumă la următoarele: la soluția iodurii de dozat se adaugă soluție de AsO_2 , soluție de feroină și soluție de Ce^{IV} . Timpul de reacție se măsoară de la momentul adăugării soluției Ce^{IV} până la schimbarea culorii indicatorului, deci până la reducerea ceriului. Metoda cronometrică a fost perfecționată de Demeczki (5) și nu de mult de Bognár și Sárosi (6, 7). Prin folosirea $NaCl$ Demeczki a reușit să mărească sensibilitatea metodei. Bognár și Sárosi au reușit să excludă prin introducerea metodei de comparație simultană efectul temperaturii.

Alți autori (Binnerst, 8, Gotó și Sudo, 9) au urmărit în locul virării indicatorului de feroină timpul de reacție prin decolorarea treptată a soluției, folosind în acest scop metoda fotometrică.

Chaney (10, 11) a perfecționat metoda Kolthoff-Sandell prin aceea că în loc să aștepte reducerea completă a Ce^{IV} , determină fotometric concentrația acestuia, după un anumit timp de la începutul reacției. Tot Chaney efectuează pentru prima oară determinarea iodului din substanțe biologice.

Bazindu-se pe metoda lui *Chaney, Müller* și colab. (12) au studiat efectul catalitic al hormonilor tiroidieni.

Determinarea Ce^{IV} prin metoda lui *Chaney* este greu de realizat, fiindcă reacția decurge și în timpul determinării.

O dozare mai precisă a Ce^{IV} s-a obținut abia după ce s-a reușit fie să se inhibe, fie să se oprească reacția $Ce^{IV} - As^{III}$, folosind mai multe procedee.

Pentru inhibarea reacției, *Costache* și *Junie* (13) folosesc soluție de $AgNO_3$, iar excesul de Ce^{IV} îl retitreză cu soluție de feroină. Un inhibitor și mai energetic este ionul de Hg^{2+} (6).

Metoda cea mai adecvată pentru dozarea excesului de Ce^{IV} este oprirea reacției. În acest scop *Rodina* și *Dubravcic* (14) au folosit ionii de F_2^{II} , iar ionii de Fe^{II} rezultăți au fost dozați fotometric sub formă de $Fe(SCN)_3$.

Berkeley și *Thomson* (15) au stabilit că brucina este de asemenea adecvată pentru oprirea reacției catalitice, culoarea produsului obținut fiind proporțională cu concentrația Ce^{IV} . Pentru determinarea cantităților necunoscute de iod se trasează în prealabil curba standard, folosind în acest scop cantități cunoscute de iodură. Acest procedeu a fost perfecționat și aplicat de *Stolč* (16) la dozarea iodurii din apele naturale, plante, alimente etc.

O altă metodă pentru determinarea iodurii cu ajutorul sistemului $Ce^{IV} - As^{III}$ constă în măsurarea potențimetrică a vitezei de reacție (*Hahn*, 17).

Dat fiind faptul că oprirea reacției Ce^{IV} și As^{III} este cea mai precisă metodă pentru determinarea iodurii, ne-am propus studierea și îmbunătățirea ei. Esența metodei catalitice a iodului, elaborată de noi, este următoarea: reacția între Ce^{IV} și As^{III} , efectuată la o temperatură fixă ($30^\circ C$) după un timp de reacție bine definit (20 de minute), se oprește cu ionii de $[Fe(CN)_6]^{4-}$ al căror exces se retitreză cu o soluție de Ce^{IV} în prezența difenilaminei. Consumul soluției de Ce^{IV} este proporțional cu cantitatea iodului de dozat. Dozarea se efectuează pe baza unei curbe standard.

Metoda elaborată de noi este mai adecvată decât celelalte metode catalitice, bazate pe reacția Sandell-Kolthoff, prezentînd următoarele avantaje:

1. este mai simplă și nu necesită aparatură complicată;
2. soluțiile titrate ($K_4[Fe/CN]_6$ și $Ce(SO_4)_2 \cdot 2(NH_4)_2/SO_4/2$) sînt destul de stabile;
3. indicatorul folosit (difenilamina) permite sesizarea exactă a punctului de echivalență, avînd un viraj net;
4. sensibilitatea metodei este de 10 ng iodură pe probă (14 ml);
5. metoda este exactă.

Partea experimentală

Reactivii necesari

1 a. Soluție de $Ce/SO_4/2 \cdot 2/NH_4/2SO_4$ 0,05 N.

Se cîntăresc 31,650 g $Ce/SO_4/2 \cdot 2/NH_4/2SO_4 \cdot 2H_2O$ p. a. Merck, se adaugă 200 ml apă bidistilată, se tratează cu 28 ml acid sulfuric conc. p. a. Merck și se încălzește pînă la dizolvare. După aceea soluția se răcește și se diluează pînă la 1000 ml cu apă bidistilată. Ferită de lumină se poate păstra timp nelimitat.

Soluția astfel pregătită are $F > 1$, din care se obține prin diluare o soluție exact 0,05 N. Factorul soluției se determină cu soluție de $K_4[Fe(CN)_6]$ 0,05 N (reactivul nr. 4) în prezența difenilaminei (reactivul nr. 5).

1 b. Soluție de $Ce/SO_4/2 \cdot 2/NH_4/2SO_4$ 0,005 N.

Se iau 10 ml din soluția 1 a. și se diluează pînă la 100 ml cu apă bidistilată. Soluția se prepară la nevoie.

2. Soluția de As (soluție de NaCl 1 N și As_2O_3 0,15 N în H_2SO_4 4,5 N). Pentru prepararea acestui reactiv trebuie să pregătim următoarele 3 soluții:

a) 120,5 ml H_2SO_4 conc. (d = 1,81), de puritate p. a. se dizolvă în 500 ml apă bidistilată;

b) 58,5 g NaCl p. a. se dizolvă în 200 ml de apă bidistilată;
c) 7,42 g As_2O_3 p. a., resublimat, se dizolvă în 30 ml KOH 7%, la cald.
Cele trei soluții (a, b, c) se amestecă și se completează până la 1000 ml cu apă bidistilată. Soluția astfel pregătită se poate păstra timp nelimitat.

3 a. Soluție standard de KI.

Se ia 0,1308 g KI p. a., se dizolvă în apă bidistilată și se completează până la 1000 ml. Soluția ferită de lumină se poate păstra timp de mai multe luni.

1 ml = 100 μ g de iodură.

3 b. Se ia 1 ml din soluția 3 a și se completează până la 1000 ml cu apă bidistilată. Se poate păstra timp de cel mult o lună de zile, în care perioadă trebuie ținută în sticlă colorată și la rece.

1 ml = 0,1 μ g de iodură.

4. Soluție de $K_4[Fe(CN)_6]$ 0,05 N.

$K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$ se recrystalizează din apă distilată, se usucă la aer și se ține într-un excicator care conține soluție saturată de NaCl și zaharoză (18).

Se cântăresc 5,2801 g, se dizolvă în apă distilată, apoi se tratează cu 10 ml sol. de NaOH 0.1 N și se completează până la 250 ml cu apă distilată. Soluția ferită de lumină este stabilă timp de mai multe săptămâni.

5. Difenilamina 0,2% (soluția se prepară cu H_2SO_4 conc. p. a.).

6. Apa bidistilată. Se prepară în felul următor: apa distilată se alcalinizează ușor cu NaOH 10%, se adaugă cîteva picături de $KMnO_4$, soluție saturată și se redistilează din aparat de sticlă. La întrebuințare se fierbe în prealabil și se răcește.

Aparatura necesară

1. Baloane Erlenmeyer cu capacitate de 50 ml care se curăță în felul următor: se umple cu amestec de $H_2SO_4 + K_2Cr_2O_7$ și se lasă o noapte în repaus. Se spală cu apă de robinet, după aceea cu apă distilată, iar pe urmă cu apă bidistilată în prealabil fiartă și răcită. După spălare se usucă în etuvă la 110°C.

2. Biurete și pipete de diferite mărimi, care trebuie să fie curățite în același fel ca și baloanele Erlenmeyer.

3. Ultratermostat Höppler.

4. Cronometru.

Stabilirea curbei standard

Din soluția standard de KI (reactivul 3 b) se ia 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9 și 0,10 ml, care corespund la 1—20—30—40—50—60—70—80—90—100 ng de iodură și se completează cu apă bidistilată în prealabil fiartă și răcită până la 10 ml. Concomitent se pregătește proba în alb, pipetînd în balon 10 ml apă bidistilată. La probele pregătite se adaugă din biuretă 2,0 ml soluție de As (reactivul nr. 2), se introduc în ultratermostat, unde se țin 10 minute la 30°C.

După această pregătire a soluției urmează cele două operații importante ale metodei: pornirea și oprirea reacției. Aceste operații trebuie efectuate cu deosebită precizie și totodată cît mai rapid.

Pentru a mări precizia metodei s-a folosit aceeași pipetă de 1 ml (cu bulă), iar timpul de pipetare a fost prescurtat prin suflarea conținutului pipetei, în loc de scurgere.

Se procedează în felul următor:

la un interval de 30 secunde se adaugă la fiecare probă 1 ml soluție de Ce^{IV} (reactivul nr. 1 a). O dată cu adăugarea soluției de Ce^{IV} la prima probă, se pornește cronometrul. După epuizarea timpului destinat reacției (20 de minute), probele se scot în ordine succesivă la intervale de cîte 30 secunde, se adaugă la fiecare cîte 1,0 ml soluție de $K_4[Fe(CN)_6]$ 0,05 N (reactivul nr. 4). După aceea se titrează cu soluție de $Ce(SO_4)_2 \cdot 2(NH_4)_2SO_4$

0,005 N (reactivul nr. 1 b), în prezența a două picături de indicator (reactivul nr. 5) (virajul se face de la galben la albastru). Rezultatele obținute sînt trecute în tabelul nr. 1.

Reprezentînd grafic aceste date, trecînd pe ordonată cantitatea de iod exprimată în ng și pe abcisă valoarea Δ b-a. Ce^{IV} 0,005 N ml obținem curba standard (fig. nr. 1).

Din curba standard putem observa că datele sînt situate de-a lungul unei linii drepte, deci concordanța dintre cantitatea de iod și consumul de Ce^{IV} este liniară.

Dozarea iodului din apele naturale

Luînd în considerare conținutul variabil de iod al apelor naturale, în prealabil se va determina cu aproximație volumul apei necesare pentru dozare, folosînd următorul procedeu simplu: se pipetează în eprubete curate 0,1; 1,0; 3,0; 5,0; 7,0; 10,0 ml de apă de analizat. Se completează pînă la 10 ml (cu excepția ultimei probe) cu apă bidistilată în prealabil fiartă și răcită. Se adaugă la fiecare probă cîte 2,0 ml de soluție de As (reactivul nr. 2) și 1,0 ml soluție de Ce^{IV} (reactivul nr. 1 a), apoi se introduce în termostată la temperatura de 30°C, iar după 20 de minute se observă culoarea apărută. Acele probe, care s-au decolorat, conțin o cantitate prea mare de iod. În cazul, cînd decolorarea survine în prezența cantității minime de probă (0,1 ml), este vorba de o apă puternic iodurată, la care determinarea volumului aproximativ se face prin diluții (1:10, 1:100 etc.).

Pentru stabilirea cantității apei de analizat, se iau în considerare numai acele probe care nu s-au decolorat.

După determinarea cantității aproximative a probei de apă necesară analizei, conținutul de iod al acesteia se dozează în felul descris la stabilirea curbei standard, cu deosebirea că în locul soluției de KI (reactivul 3 b) se ia cantitatea de apă naturală mai sus determinată și se completează cu apă bidistilată (în prealabil fiartă și răcită) pînă la 10 ml. După efectuarea reacției și retrîrarea excesului de $K_4[Fe(CN)_6]$ cu soluție de Ce^{IV} , se calculează diferența dintre proba în alb și proba cu apă naturală. Folosînd curba standard, prin interpolația valorii Δ b-a ml Ce^{IV} , obținem conținutul de iod al probei, exprimat în ng.

Rezultatul final al analizei se exprimă în $\mu g/l$ itru.

Observație

Dacă apa naturală conține o cantitate mai mare de ioni de Fe^{2+} , în urma întreruperii reacției $Ce^{IV} - As^{III}$ cu $K_4[Fe(CN)_6]$ se formează o colorație albastră (albastru de Berlin), ceea ce împiedică titrarea. În acest caz ionul feros trebuie îndepărtat. Se aplică metoda schimbătorilor de ioni, procedîndu-se în felul următor: corespunzător procedurii uzuale (19) preparăm o coloană din rășini schimbătoare de cationi cu proprietăți puternic acide (Dowex 50, Amberlît I.R. 120 etc.). Lăsăm să curgă prin aceasta 20 ml apă de analizat — într-un ritm lent — după aceea o spălăm cu apă distilată. Din soluția astfel obținută, lipsită de cationi, după o prealabilă completare la un volum corespunzător, determinăm iodul.

Controlul metodei

Pentru controlul metodei am folosit apă minerală imbuteliată Borsec. Determinînd conținutul ei în iodură, am găsit o valoare de 19,5 $\mu g/l$ itru. După aceea am adăugat cantități cunoscute de iodură și am determinat din nou conținutul în iodură. Rezultatele obținute sînt trecute în tabelul nr. 2.

Sosit la redacție: 25 septembrie 1966.

Tabelul nr. 1.

Nr. crt.	Cantitatea de iod adăugată (ng)	Consumul de Ce^{IV} 0.005 N al probei „b” ml media	Diferența între consumul de Ce^{IV} 0,005 N al probei în alb („a”) și al probei („b”) Δ b-a ml Media
1	Proba în alb („a”)	4,25	—
2	10	5,00	0,75
3	20	5,30	1,05
4	30	5,65	1,40
5	40	6,05	1,70
6	50	6,25	2,00
7	60	6,65	2,35
8	70	6,90	2,65
9	80	7,20	2,90
10	90	7,45	3,20
11	100	7,80	3,55

1 ng = 10^{-3} μ g

Tabelul nr. 2.

Nr. crt.	Concentrația iodurii μ g/g				
	Inițial prezentă	Adăugată	Total	Găsită	Găsită %
1	19,5	5,0	24,5	25,0	102,4
2	19,5	15,0	34,5	34,0	98,5
3	19,5	25,0	44,5	45,0	101,1
				Medie	100,6

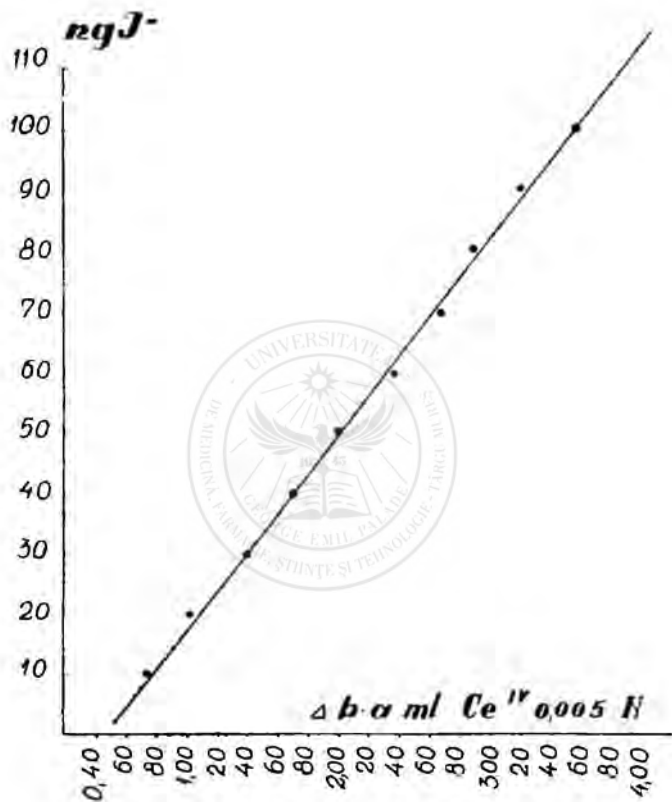


Fig. nr. 1: Curba standard pentru dozarea iodului

Bibliografie

1. K. GLEU: *Z. analyt. chem.* (1933), 95, 305;
2. H. H. WILLARD, P. YOUNG: *J. Amer. Chem. Soc.* (1934), 50, 1372;
3. I. M. KOLTHOFF, E. B. SANDELL: *Microchim. Acta.* (1937), 1, 9;
4. I. M. KOLTHOFF, E. B. SANDELL: *J. Amer. Chem. Soc.* (1934), 56, 1462;
5. M. DEMECZKI: Doktori disszertáció, Budapest (1943);
6. J. BOGNÁR, SZ. SÁROSI: *Magyar Kémiai Folyóirat* (1963), 7, 317;
7. J. BOGNÁR: *Microchimica et Ichnoanalitica Acta* (1963), 5—6, 801;
8. W. T. BINNERST: *Anal. Chim. Acta* (1954), 10, 78;
9. H. GOTÓ, E. SUDO: *J. Chem. Soc. Japan* (1942), 63, 1324;
10. A. L. CHANEY: *Ind. Eng. Chem. Anal.* (1940), 12, 179;
11. A. L. CHANEY: *Anal. Chem.* (1950), 22, 939;
12. K. MÜLLER, H. SCRUBE, H. SPITZY: *Microchim. Acta* (1962), 6, 1081;
13. C. COSTACHE, E. JUNIE: *Farmacia* (1961), 2, 93;
14. B. RODINA, M. DUBRAVCIC: *Analyt.* (1953), 78, 594;
15. R. A. BARKLEY, TH. G. THOMSON: *Anal. Chem.* (1960), 32, 154;
16. V. STOLC: *Microchimica et Ichnoanalitica Acta* (1963), 5—6, 984;
17. F. L. HAHN: *Anal. Chem. Acta* (1954), 11, 482;
18. I. M. KOLTHOFF, V. A. STENGER: *Volumetric Analysis*, Vol. II. Interscience Publishers, Inc. New York 1947;
19. T. D. IONESCU: *Schimbători de ioni*. Editura tehnică, București, 1964.