

邻氯酚红褪色分光光度法测定食盐中碘的含量

马占玲, 曾凌 (渤海大学化学化工学院商检教研室, 辽宁锦州 121013)

摘要 介绍了加碘盐中碘含量测定的新的光谱分析法, 其原理是: 借助于盐酸介质, 在溴化钾催化下, 碘酸根氧化邻氯酚红使其褪色, 褪色前后的吸光度之差 ΔA 与碘含量成正比。试验结果表明: 邻氯酚红在波长 505 nm 处有强吸收, 碘含量在 0~60 $\mu\text{g/ml}$ 范围内呈线性关系, 方法的相对标准偏差 $< 0.82\%$, 回收率为 101.4%~102.5%。

关键词 光谱法; 碘的测定; 邻氯酚红; 加碘盐

中图分类号 O651 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2009)21-09847-02

Spectrophotometric Determination of Iodine Content in Salt with the Fading Reaction of Chlorophenol Red

MA Zhan-ling et al (Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Bohai University, Jinzhou, Liaoning 121013)

Abstract A new spectrophotometric method for the determination of iodine content in salt was developed, based on the reaction of iodate with chlorophenol red in HCl medium. There is a strong absorption of chlorophenol red at 505 nm. There is a linear correlation in the iodine content range of 0-60 $\mu\text{g/ml}$. The relative standard deviation is less 0.82% and the recovery is 101.4%-102.5%.

Key words Spectrophotometry; Iodine content determination; Chlorophenol red; Iodized salt

碘是人体不可缺少的营养素之一, 当摄入不足时, 机体将出现一系列的障碍。但是如果食用过量的碘, 也会影响人的健康。有专家认为, 甲亢病人增多可能与食盐过量加碘有关。因此, 2001 年国家技术监督局颁布了新的国家食用盐碘含量标准, 新标准改变了过去没明确上限的情况, 规定 1 kg 食盐中碘的质量必须在 20~50 mg。可见, 研究如何快速准确检测食盐中碘含量意义重大。中华人民共和国国家标准采用硫代硫酸钠滴定法检测食盐中碘含量, 但该方法存在碘升华等因素, 易造成误差。其他检测方法如比色法^[1]、气相色谱法^[2]、酸性铬蓝 K^[3]、二甲酚橙褪色光度法^[4]、偶氮胂 III 氧化褪色吸光度法^[5]也有过报道。笔者采用邻氯酚红褪色分光光度法测定食盐中的碘含量, 其根据是: 碘酸根氧化邻氯酚红使其褪色, 褪色前后吸光度之差 ΔA 与碘含量成正比。

1 材料与方 法

1.1 仪器与材料 UV-1600 紫外可见分光光度计, HH-2 型数显恒温水浴锅, 电子天平。碘酸钾、邻氯酚红、溴化钾均为分析纯; 3.00 mol/L 盐酸溶液; 10 $\mu\text{g/ml}$ 碘工作液; 0.5 mol/L 溴化钾溶液; 0.10 g/L 邻氯酚红指示剂。食盐样品 A、B 均为辽宁省盐务管理局监制加碘盐。

1.2 试验方法 采用平行试验法, 即取 2 个 25 ml 比色管, 分别向其中加入一定量的溴化钾溶液、硫酸溶液、邻氯酚红指示剂; 然后在其中的一支比色管中加入碘标准溶液(或样品溶液), 另一只中不加。稀释到刻度后在一定条件下褪色, 以空白试剂作参比, 用 UV-1600 紫外-可见分光光度计在波长 505 nm 处分别测二者的吸光度, 并求其吸光度之差(ΔA)。

2 结果与分析

2.1 邻氯酚红的最大吸收波长 按照试验方法, 氧化褪色体系中邻氯酚红的吸收曲线见图 1。由图 1 可见, 在波长 350~600 nm 范围内, 邻氯酚红在 505 nm 处有最大吸收。所以选择 505 nm 为测定波长。

2.2 最佳试验条件的确定

2.2.1 加热温度。按试验操作步骤, 其他条件保持不变, 只

改变温度, 考察加热温度与 ΔA 之间的关系。试验结果表明, 吸光度之差 ΔA 在 20~60 $^{\circ}\text{C}$ 范围内随温度变化较大; 而在 60~100 $^{\circ}\text{C}$, ΔA 值随温度变化缓慢。笔者选择褪色温度为 90 $^{\circ}\text{C}$ 。

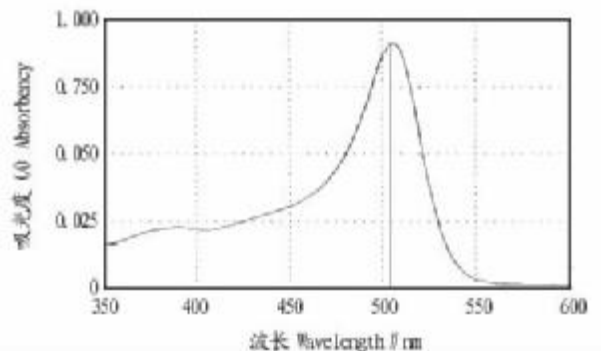


图 1 邻氯酚红的吸收曲线

Fig.1 The absorption curves of chlorophenol red

2.2.2 加热时间。氧化褪色体系在加热 3~5 min 范围内, 吸光度差值 ΔA 随加热时间的延长而增大。当加热时间超过 5 min 后, 吸光度差值 ΔA 基本趋于平稳, 无变化幅度, 因此选择加热时间为 5 min。

2.2.3 溴化钾用量。褪色反应体系若不加溴化钾, 则反应非常慢, 加入适量溴化钾后能大大加快褪色反应的速度, 溴化钾起到了催化作用。试验结果表明: 浓度为 0.5 mol/L 的溴化钾溶液的最佳用量为 1.00 ml。

2.2.4 盐酸用量。试验发现, 随 3.0 mol/L 盐酸溶液体积的增加, 吸光度差值 ΔA 缓慢增大, 在超过 3.0 ml 后, 吸光度差值 ΔA 变化幅度较小, 基本趋于平稳。笔者选择 4.0 ml 作为盐酸溶液的最佳用量。

2.2.5 邻氯酚红指示剂用量。采用上述方法, 考察邻氯酚红的用量对 ΔA 的影响。结果显示, 0.10 g/L 邻氯酚红指示剂的体积为 3.0 ml 时显色褪色效果最佳。

2.2.6 稳定性考察。褪色体系放置 5 min, ΔA 随放置时间的延长而增大。但超过 5 min 后, ΔA 的变化很小。说明褪色体系在反应完全后很稳定, 这对实际分析有益。

2.2.7 共存物质的影响。按试验方法对常见共存离子的影响进行了测定, 结果表明, 对 40 μg 碘盐的检测, 相对误差 $\leq 5\%$, 各种共存离子的允许量分别为: K^+ , 6.0%; Mg^{2+} ,

基金项目 锦州市科技计划项目(2005B1B20)。

作者简介 马占玲(1969-), 女, 辽宁朝阳人, 硕士, 副教授, 从事商品检验与分析的教学和研究工作。

收稿日期 2009-04-07

2.2%; Ca^{2+} , 4.7%; Pb^{2+} , 0.8%; Cu^{2+} , 3.5%; Mn^{2+} , 1.5%。而 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Cr^{5+} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 MnO_4^- 的存在对测定结果有严重的干扰,但在食盐中一般没有这样的离子存在,所测结果表明,该试验基本没有受到上述物质的干扰。

2.3 工作曲线的绘制 取 6 个 25 ml 比色管,分别加入 0、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 ml 碘酸钾工作液;按试验确定的最佳用量加入 3.00 ml 溴化钾溶液、4.00 ml 盐酸溶液、3.00 ml 邻氯酚红指示剂,稀释到刻度后摇匀。于波长 505 nm 处测定溶液吸光度值,根据褪色前后吸光度之差 ΔA 与碘含量的值 (C) 进行一元线性回归,求得回归方程为 $\Delta A = 0.2085C + 0.0098$, 相关系数为 $r = 0.9977$ 。

2.4 样品测定 称取市售碘盐样品 A 10.0310 g、样品 B 10.1002 g,溶解后分别移至 2 个 100 ml 容量瓶中,用去离子水定容,摇匀;准确吸取样品溶液 4.00 ml 放入 25 ml 容量瓶中,在最佳褪色条件下测其吸光度;平行测定 6 次,计算样品中碘含量的平均值和相对标准偏差 RSD 。然后在上述样品溶液中加入碘酸钾标准溶液,进行回收率的测定,结果见表 1。由表 1 可见,样品碘含量符合国家规定的标准。

表 1 样品中的碘含量及回收率的测定

Table 1 The determination of iodine content in samples and recovery rate

样品 Samples	碘含量 mg/kg Iodine content	相对标准偏 差 (RSD)// %	加入碘的 量//mg Addition of I_2	总碘含量 mg/kg Total iodine content	回收率 % Recovery rate
A	40.04	0.65	10	50.18	101.4
B	38.95	0.82	10	49.20	102.5

注:表中碘含量及总碘含量为 6 次测定的平均值。

Note: Iodine content and total iodine content in the table are the average values for six repetitions.

2.5 线性范围的测定 准确配制碘浓度分别为 10.000 2、

19.852 5、30.125 3、39.396 0、50.467 5、60.236 5 mg/L KIO_3 的氯化钠溶液,在最佳褪色条件下进行褪色,测定 ΔA , 结果见表 2。

表 2 线性范围测定

Table 2 The determination of the linear range mg/L

序号 No.	样品浓度 Sample concentration	测定平均值 Measured average
1	10.000 2	10.101 8
2	19.852 5	20.036 8
3	30.125 3	30.163 2
4	39.396 0	39.596 4
5	50.467 5	50.635 8
6	60.236 5	60.325 8

由表 2 可见,碘浓度在 0~60 mg/L 时, ΔA 与碘含量呈良好的线性关系。可见,用该方法测定当前市场上所售加碘盐中碘的含量是可行的。

3 结论

在强酸条件下,碘酸根氧化邻氯酚红使其褪色,褪色前后的吸光度之差 ΔA 与碘含量成正比。采用该方法测定加碘盐中碘的含量稳定性好,准确度、灵敏度高,操作简便,具有实用推广价值。

参考文献

- [1] 黄伟坤. 食品检验与分析 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1993: 251.
- [2] 黄会秋. 气相色谱法测定加碘食盐中的碘 [J]. 食品科学, 2002, 23 (1): 122-123.
- [3] 黄典文, 叶雪芬. 酸性铬蓝 K 褪色光度法测定食盐中微量碘的研究 [J]. 理化检验 (化学分册), 2001, 37 (4): 170.
- [4] 王明, 罗大莉. 二甲酚橙褪色光度法测定微量碘的研究 [J]. 理化检验 (化学分册), 2000, 36 (3): 114.
- [5] 韩长秀. 偶氮胂 (Ⅲ) 褪色分光光度法测定食盐中碘 [J]. 光谱实验室, 2002, 19 (6): 827-829.

(上接第 9831 页)

3 讨论

由化合物 1 合成 2 和 3 的反应较易进行,且反应较完全,但由化合物 2 和 3 进一步通过酰化反应合成 4 和 5 则则很难进行。笔者曾按照文献 [5-6] 的方法使用甲磺酰氯来酯化 2 和 3,但效果不好。最后在尝试多种反应条件后发现,在加入高效酰化催化剂如 DMAP 的情况下,化合物 2 和 3 可与苯甲酰氯在 C-13 位发生酰化反应。这表明中乌头碱不同位置的羟基进行酰化反应的难易程度不同,反应顺序为 C-3, C-13 和 C-15,其原因可能与羟基的位置和空间位阻相关。

最初预想 13 位羟基的酯化比 3, 15 位羟基的酯化更困难。但由化合物 2 和 3 进一步通过酰化反应合成 4 和 5 后,发现并不是预想的 15 位羟基被酯化,而是 13 位羟基被酯化。这可能是受到 14 位 -OBn 基团空间位阻的影响。15 位羟基和 14 位 -OBn 基团处于环的同一面,而且挨着,距离较近,对 15 位羟基的酯化反应不利。而 13 位羟基和 14 位 -OBn 基团并没有处于环的同一面,相隔较远,有利于 13 位羟

基的酯化反应。

中乌头碱 3 位羟基酯化后杀虫活性下降明显,13 位羟基酯化后杀虫活性也降低,但不明显,对杀虫活性的影响无 3 位羟基重要。3 位羟基的存在对中乌头碱的杀虫活性的影响是至关重要的。

参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典 (一部) [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 149.
- [2] 徐汉虹. 杀虫植物与植物性杀虫剂 [M]. 北京: 中国农业出版社, 2001: 401-498.
- [3] 蒋宏华, 王小平, 张德咏. 两种新型杀虫剂对菜青虫的防治效果 [J]. 湖南农业科学, 2001 (2): 37-39.
- [4] 高黎明, 毛学峰, 魏小梅, 等. 二萜类生物碱的药理作用及构效关系研究概况 [J]. 西北师范大学学报, 1999, 35 (1): 98-103.
- [5] WANG F P, CHEN Q H, LI B G. Novel synthesis of 12,13-seco norditerpenoid alkaloids via semipinacol rearrangement and reaction with $\text{Br}_2\text{-HOAc}$ [J]. Tetrahedron, 2001, 57: 4705-4712.
- [6] CHEN Q H, WANG F P. Further studies on synthesis of the 12,13-seco norditerpenoid alkaloids [J]. Chem Pharm Bull, 2002, 50 (10): 1310-1370.