

**DETERMINAÇÃO INDIRETA DE IODO EM COMPOSTOS ORGÂNICOS
POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA**

*MARIA APARECIDA T. MARCÍLIO DE ALMEIDA,
SERGIO DE MORAES e JOSÉ CARLOS BARBÉRIO*

PUBLICAÇÃO IEA N.º 285
Janeiro — 1973

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal 11049 (Pinheiros)
CIDADE UNIVERSITÁRIA "ARMANDO DE SALLES OLIVEIRA"
SAO PAULO -- BRASIL

**DETERMINAÇÃO INDIRETA DE IODO EM COMPOSTOS ORGÂNICOS POR
ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA**

**Maria Aparecida T. Marçílio de Almeida, Sergio de Moraes e
José Carlos Barbério**

**Divisão de Radiofarmácia
Instituto de Energia Atômica
São Paulo - Brasil**

**PUBLICAÇÃO IEA Nº 285
Janeiro - 1973**

Instituto de Energia Atômica

Conselho Superior

Eng.º Roberto N. Jafet – Presidente
Prof.Dr.Emilio Mattar – Vice-Presidente
Prof.Dr.José Augusto Martins
Dr.Affonso Celso Pastore
Prof.Dr.Milton Campos
Eng.º Helcio Modesto da Costa

Superintendente

Rômulo Ribeiro Pieroni

DETERMINAÇÃO INDIRETA DE IODO EM COMPOSTOS ORGÂNICOS POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

Maria Aparecida T. Marcílio de Almeida*, Sergio de Moraes** e José Carlos Barbério***

I - Resumo

Descreve-se neste trabalho um método para determinação de iodo por espectrofotometria de absorção atômica

Uma alíquota do composto é tratada com peróxido de sódio, nitrato de potássio e sacarose, numa microbomba de Wurtzschmitt, e o iodo finalmente sob forma de iodato é reduzido a iodeto, e posteriormente precipitado como iodeto de prata. Este é dissolvido em um excesso de iodeto de potássio.

Nesta solução, determina-se a prata por absorção atômica, com uma chama de hidrogênio e ar, usando-se um queimador do tipo de consumo total (HETCO)

O método possui boa sensibilidade para a prata (0,1 µg/ml) e conseqüentemente é sensível à determinação de iodo

II - Introdução

Vários métodos de dosagem de iodo em compostos orgânicos já foram escritos anteriormente baseados numa destruição da matéria orgânica, cujas operações são delicadas e de alto custo.

Podemos citar como exemplo os trabalhos de SELIG (1) que utiliza uma combustão pelo método de Parr ou de Schoniger; os de KRIJGSMAN (2), RASPANTI (3) e CAMPIGLIO (4) que se servem de montagens com quartzo, platina e temperaturas até 1.000°C. VALODENA (5) preconiza montagens especiais em atmosfera de NH₃ gasoso e GRIEPINK (6) usa dispositivos de polimetacrilato.

No presente trabalho, utiliza-se um método preliminar da destruição da matéria orgânica de forma efetiva, sem riscos, simples e de baixo custo.

O propósito desta investigação é relatar um método fácil e prático para a determinação do iodo por intermédio da precipitação do iodeto de prata e posteriormente a determinação da prata por espectrofotometria de absorção atômica; esta técnica permite a leitura de várias amostras rapidamente, com grande sensibilidade e reprodutibilidade.

* Divisão de Radiofarmácia
** Departamento de Engenharia Química
*** Faculdade de Ciências Farmacêuticas

III - Experimental

1 - Espectrofotômetro de Absorção Atômica

O instrumento usado nesta técnica de medida foi um modelo Jarrel-Ash série 82-360. O monocromador tem uma fenda de entrada de 100 micra e uma de saída de 150 micra, uma rede de difração com 1180 sulcos/mm e dá uma resolução de 0,2 Å. O queimador é do tipo de consumo total (HETCO).

A linha usada para se detectar a prata foi a mais sensível para este elemento, que é a 3280,7 Å.

O combustível usado para as determinações foi a mistura hidrogênio e ar, que dá uma temperatura de chama aproximadamente de 2050°C, o que é suficiente para volatilizar e atomizar o elemento a ser analisado na chama, e a pressão dos gases foi ajustada para se obter uma sensibilidade maior nas leituras (7).

2 - Microbomba

Usou-se uma microbomba de níquel (98%) que não continha prata como impureza, construída nas oficinas do Instituto de Energia Atômica.

A microbomba foi modificada no que diz respeito à tampa, onde foi usada uma vedação de Têflon, ao invés de borracha, como a descrita por Wurtzschmitt (8).

3 - Reagentes

Os reagentes usados foram todos p.a. e de procedência:

Merck -	Heliantina
	AgNO ₃
	KI
	H ₂ SO ₄
	HNO ₃
	Na ₂ O ₂
Baker	Sacarose
	Sulfato de Hidrazina

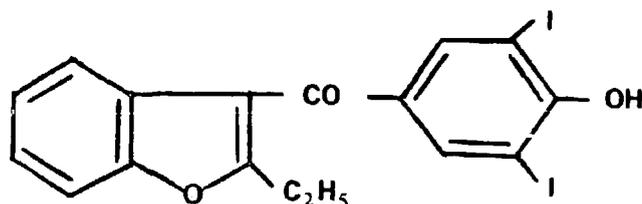
Whatmann - Celulose n^o 3078-P 10

4 - Substâncias Analisadas

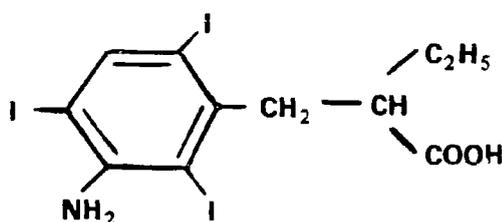
As substâncias analisadas foram o Iodofórmio, Benzoiodarona e Telepaque (Fórmulas a, b, c respectivamente), o Iodofórmio e a Benzoiodarona são de alta pureza para fins farmacêuticos, tendo sido usados sem purificação prévia.

Fórmulas - a: CH₃I

b: 2 - etila - 3 - (3',5' - diiodo - 4 - hidroxibenzoil) benzofurano



c: ácido 3 - amino - alfa etil - 2,4,6 - triiodofenil - 2 etil propanóico



Quando se utilizou o produto Telepaque, que revelou baixo teor em iodo, foi feita uma purificação por recristalizações sucessivas em álcool a quente e água, sendo o controle da pureza do produto feita por cromatografia em camada delgada (9).

5 - Padrão

Os padrões foram feitos, tomando-se alíquotas de uma solução estoque de nitrato de prata de título conhecido e levando-se a um volume determinado com solução de KI, 10%, obtendo-se uma concentração final de 4,5 e 6 microgramas de Ag/ml. O Branco consiste de uma solução de iodeto de potássio, 10%.

IV - Procedimento

1 - Destruição da Matéria Orgânica

Toma-se o composto orgânico e pesa-se em um microbéquer de pyrex contendo o correspondente a 50 mg de iodo, o qual é colocado dentro da microbomba, procedimento este que tem por finalidade a combustão da matéria orgânica.

A calcinação é feita com um microbunsen, e em presença de 3 g de peróxido de sódio e 250 mg de nitrato de potássio como agentes oxidantes e combustíveis, e 100 mg de sacarose que é usada como moderadora da reação (10).

Fecha-se a microbomba, tornando-a estanque e calcina-se por 45 minutos. Todo o iodo presente na matéria orgânica deve passar a iodato desta forma.

Após o ataque, a massa oxidada é dissolvida em água (50 a 60 ml) e levada à fervura até eliminar todo o oxigênio da água oxigenada que se formou; após resfriamento, a solução é transferida para um balão de 100 ml e levada a volume.

2 - Redução do Iodato a Iodeto

Toma-se uma alíquota de 10 ml da solução anterior e adicionam-se algumas gotas de Heliantina 0,1% em água, e pouco a pouco vai-se adicionando o ácido sulfúrico 15 N ou ácido nítrico 15 N, para neutralizar até viragem ácida.

A redução do iodato a iodeto é feita colocando-se 10 mg de sulfato de hidrazina, e deixando-se em "banho maria" fervente durante 15 minutos.

3 - Precipitação do Iodeto de Prata

A solução contendo iodeto (5 mg de iodo) já descrita, é precipitada com um excesso de solução de nitrato de prata N/200.

O precipitado de iodeto de prata formado é filtrado em papel de filtro (S.S. faixa azul), lavado com água até não dar mais reação com prata na água de lavagem (11), em seguida redissolvido com uma solução de iodeto de potássio, 10%, formando-se um complexo solúvel (12).

Coloca-se a volume de 100 ml esta solução e antes de efetuarem-se as leituras no espectrofotômetro de absorção atômica, deve-se diluir a solução anterior 10 vezes com KI, 10%; mantendo-se assim, uma concentração em prata ao redor de 4 µg/ml, o que dará uma ótima leitura no aparelho para a prata.

Para cada lote de análises foi feita uma curva padrão; e para cada 1,00 micrograma de prata corresponde a 1,17 microgramas de iodo.

V - Resultados

Tabela I

Produtos Analisados	% I ₂ teórica	% I ₂ encontrada	erro
Iodofórmio	96,68	96,39	- 0,29
		96,55	- 0,13
		96,70	+ 0,02
Benzoiodarona	49,02	49,25	+ 0,23
		49,22	+ 0,20
		49,03	+ 0,01
Telepaque	66,68	66,85	+ 0,17
		66,47	+ 0,21
		66,83	+ 0,15

Na tabela I há uma comparação feita dos resultados encontrados experimentalmente por espectrofotometria de absorção atômica e os valores calculados teoricamente, demonstrando que o método funciona muito bem, tendo um erro aproximado não maior que 0,3%

VI - Precipitação da Amostra em Menor Escala

Foi feita uma variação no método, para se trabalhar com menores quantidades de composto orgânico e precipitar o iodo em menor escala, para isso introduziu-se a celulose como agente carreador do precipitado de iodeto de prata.

Toma-se uma quantidade de um composto orgânico contendo o correspondente a 5 mg de iodo, e coloca-se na microbomba para ser mineralizado. Após a mineralização estar concluída, o conteúdo da microbomba deve sofrer o mesmo tratamento conforme a técnica descrita anteriormente, levando-se depois a solução a um volume final de 25 ml.

Desta solução, deve-se tomar 5 ml (cerca de 1 mg de iodo) e precipitar o iodeto com 1,5 ml de uma solução N/200 de nitrato de prata, em um tubo que possa ser levado à centrífuga.

Neste tubo colocam-se 200 mg de celulose em pó e centrifuga-se a 4.000 rpm, durante 5 minutos.

O sobrenadante deve ser cuidadosamente retirado do tubo, e em seguida deve-se processar a lavagem do precipitado com 5 ml de água destilada, até que não haja reação de prata na solução sobrenadante.

A dissolução do precipitado é feita com uma solução de KI, 10%, levando-se a solução a um volume final de 100 ml com a mesma solução de KI.

No momento de se fazer a leitura no espectrofotômetro, uma diluição de 50% da solução anterior deve ser feita com uma solução de KI, 10%, de modo a obter-se uma concentração final de prata que permita uma boa leitura no aparelho de absorção atômica, desta forma, obter-se-á uma concentração em prata de cerca de 4 $\mu\text{g/ml}$ que correspondem a cerca de 5 μg de iodo/ml.

VII - Discussão e Conclusões

A técnica utilizada é altamente sensível, uma vez que a prata é muito bem determinada por espectrofotometria de absorção atômica em baixas concentrações, como também muito específica, dada a própria natureza do método.

Estas vantagens associam-se a uma técnica muito simples de destruição da matéria orgânica e a recuperação do iodeto de prata.

Além disso, o método é de fácil operação e de uma exatidão muito boa, pois, os valores encontrados experimentalmente aproximam-se dos calculados para os produtos analisados (tabela I).

O processo requer pequenas quantidades da amostra para se fazer as leituras, podendo-se trabalhar em fase aquosa, o que não tira a sensibilidade das medidas de prata, e o tempo da

determinação do elemento por espectrofotometria de absorção atômica é rápido, tornando o processo de análise muito conveniente, em comparação a outros métodos clássicos (1, 3 e 4).

A amostra é muito bem volatilizada e atomizada no tipo de chama usado, não se encontrando nenhuma interferência nesta determinação de prata.

O iodato que poderia interferir na determinação da prata, é reduzido a iodeto durante o processo, o que elimina esta possibilidade, tornando a técnica bem sensível (13), encontrando-se um erro inferior a 0,3%.

A linha 3280,7 Å elimina qualquer interferência, sendo que a absorção devida aos metais alcalinos é desprezível na região 3300 Å (14).

Foi também estudada a influência dos ânions cloreto e brometo, verificando-se que eles alteram os resultados, interferindo nas determinações. Deve-se, portanto, tomar precauções com a pureza dos compostos iodados.

As várias experiências efetuadas levam à conclusão da possibilidade da análise de compostos orgânicos iodados pela técnica da espectrofotometria de absorção atômica.

Abstract

A method is presented for the determination of iodine in organic compounds by atomic absorption spectrophotometry.

An aliquot of the organic compounds is treated with sodium peroxide, potassium nitrate and saccharose in the Wurizschmitt micropump and iodine is reduced from iodate to iodide, being the last precipitated with silver nitrate as silver iodide in acid medium. Silver iodide is then dissolved in excess of potassium iodide.

Silver is determined in this solution with a hydrogen-air flame in a total consumption burner (HETCO).

The process has a good sensitivity for silver (0,1 ppm) and consequently for iodide.

Résumé

Les auteurs dans ce travail, décrivent une méthode pour la détermination d'iode en utilisant la Spectrophotométrie d'Absorption Atomique.

Une certaine quantité du composé organique est mélangée au peroxyde de sodium, au nitrate de potassium à la saccharose, dans un dispositif pour la calcination (microbombe de Wurtzschmitt) et l'iode sous la forme d'iodate est réduit à la forme d'iodure et précipité comme iodure d'argent. Ceci est dissous ensuite dans un excès de solution d'iodure de potassium.

Dans cette solution, on détermine l'argent à travers la Spectrophotométrie d'Absorption Atomique, tout en utilisant une flamme d'Hydrogène-air avec un brûleur du type consommation totale (HETCO).

La méthode est très sensible pour la détermination de l'argent (0,1 µg/ml) et en conséquence l'est aussi pour l'iode.

Agradecimento

Os autores agradecem ao Dr. Alcídio Abrão, Diretor do Departamento de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica de São Paulo, as proveitosas sugestões e múltiplas discussões na elaboração deste trabalho.

Referências Bibliográficas

- 1 - Selig, W. - Zeit. Anal. Chem. 241 (4), 251 (1968)
- 2 - Krijgsmann et alii - Mikroch. Acta 4, 793 (1970)
- 3 - Raspanti, G. - Zeit. Anal. Chem. 225 (1), 24 (1967)
- 4 - Campiglio, A. - Farmaco, Ed. Scient. 22 (4), 245 (1967)
- 5 - Valodena, M.; Gorshkova, T. - Zh. Analit. Khim. 24 (9), 1437 (1969); Analyt. Abstr. 20 (3) : (1703)
- 6 - Griekpink, B.; van Sandwijk, A. - Mikroch. Acta 5, 1014 (1969)
- 7 - Moraes, S. de - Tese de Mestrado - Instituto de Energia Atômica - Universidade de São Paulo - Instituto de Química, (1972)
- 8 - Wurtzschmitt, B. - Mikrochemie 36/37, 769 (1951)
- 9 - Barbério, J.C. et alii - Rev. Fac. Farm. Bioquím. (S. Paulo) 7 (2), 361 (1969)
- 10 - Levy, R. - Mikroc' mie 36/37, 741 (1951)
- 11 - Fischer, H.; Leopoldi, G.; von Huslar, H. - Zeit. Anal. Chem. 101, 1 (1935)
- 12 - King, E.; Krall, H.; Pandow, M. - Journ. Am. Chem. Scc. 74, 3492 (1952)
- 13 - Belcher, R.; Dagnall, R.; West, T. - Talanta 11, 1257 (1964)
- 14 - Elwell, W.; Gidley, J. - Atomic Absorption Spectrophotometry, Pergamon Press, 138 p. (1966)

