

# Određivanje kalij jodida u soli - procjena mjerne nesigurnosti

Judita Grzunov, Marijana Matek Sarić,  
Benito Pucar, Ivan Ivić, Anita Peraić

Služba za zdravstvenu ekologiju  
Zavod za javno zdravstvo Zadar

## Sažetak

Jod je jedan od esencijalnih oligoelemenata nužnih za funkcioniranje ljudskog organizma. Nedostatak joda u prehrani uzrokuje bolest štitnjače – gušavost. U Republici Hrvatskoj na snazi je Pravilnik o temeljnim zahtjevima za sol za prehranu ljudi (Nar.Nov. 15/97) kojim je određeno da sva sol mora biti jodirana. Zdravstveno ispravna je kuhinjska sol koja u jednom kilogramu, računajući i prirodni jod, ne sadrži manje od 20 mg ni više od 30 mg kalij jodida. Određivanje sadržaja kalij jodida u jodiranoj soli provedeno je modificiranom titrimetrijskom metodom, razvijenom za naše potrebe. Postupak validacije u potpunosti je proveden u laboratoriju.

Pouzdati i usporedivi mjerni rezultati važni su za donošenje odluka o zdravstvenoj ispravnosti jodirane kuhinjske soli. Prema zahtjevu 5.4.6. HRN EN ISO/IEC 17025:2007 ispitni laboratoriji moraju primjenjivati postupke za procjenu mjerne nesigurnosti za sva kvantitativna ispitivanja jer je mjerni rezultat nepotpun bez procijenjene mjerne nesigurnosti, koja je kvalitativan pokazatelj mjernog rezultata.

Postupak se sastoji od prepoznavanja i analize svih izvora mjernih nesigurnosti, te njihovog kvantificiranja. Pri procjeni mjerne nesigurnosti rezultata ispitivanja vodili smo se preporukama EURACHEM/CITAC GUIDE „Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement“ i skriptom HMD-ova seminara „Mjerna nesigurnost za praktičare“. Analizom izvora mjerne nesigurnosti, uzimajući u obzir relativne doprinose pojedinih sastavnica mjerne nesigurnosti metode, utvrđeno je da je najveći doprinos nesigurnosti uslijed titracije, ponovljivosti mjerenja i točnosti.

Procjena mjerne nesigurnosti može biti zbunjujuća jer ne postoji jedinstveni pristup njenoj razradi. Isto tako zbog složene prirode procesa u analitičkoj kemiji gotovo je nemoguće kvantificirati sve izvore nesigurnosti jer su oni najčešće međusobno zavisni. Stoga je nužno dobro razumjeti princip metode određivanja, definirati matematičku ovisnost mjernih veličina, te identificirati korake u cilju utvrđivanja najznačajnijih izvora nesigurnosti.

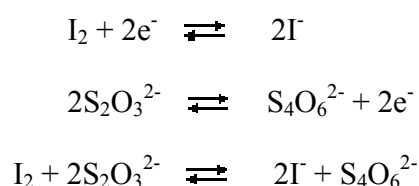
**Ključne riječi:** jod, kuhinjska sol, kalij jodid, titrimetrijska metoda, mjerna nesigurnost

## Uvod

Nedostatak joda u prehrani jedan je od najozbiljnijih problema javnog zdravstva u svijetu. Glavna funkcija joda u organizmu odnosi se na sintezu tiroidnog hormona, proizvoda žlijezde štitnjače. Prema podacima Svjetske zdravstvene organizacije (WHO) 30% populacije živi s rizikom razvoja poremećaja koji nastaju kao posljedica jednog deficita (3). U našoj zemlji problem je riješen davne 1953. godine kada je zakonski propisano obogaćivanje kuhinjske soli jodom. U

Republici Hrvatskoj na snazi je Pravilnik o temeljnim zahtjevima za sol za prehranu ljudi (Nar.Nov. 15/97) kojim je određeno da zdravstveno ispravna kuhinjska sol mora sadržavati 20 mg do 30 mg kalij jodida po kilogramu (2). Budući je kuhinjska sol raširen, svakodnevan dodatak hrani, na ovaj način gotovo je u potpunosti riješen ovaj javnozdravstveni problem.

Određivanje sadržaja kalij jodida u jodiranoj soli provedeno je modificiranom titrimetrijskom metodom, razvijenom za naše potrebe (4,5). Metoda se zasniva na reakciji titracije otopine jodirane soli s otopinom natrij-tiosulfata prema jednadžbama:



Postupak validacije u potpunosti je proveden u laboratoriju (7). U Tablici 1. prikazani su validacijski parametri i kriteriji prihvatljivosti.

Tablica 1. Parametri validacije i kriteriji prihvatljivosti

<b>Interferencije</b>		Informacija
<b>Selektivnost</b>		Informacija
<b>Linearnost</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ 50-130 % od deklarirane koncentracije</li> <li>▪ koeficijent korelacije</li> </ul>	>0,99
<b>Točnost</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ iskorištenje</li> </ul>	100 ± 15 %
<b>Preciznost</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ RSD</li> </ul>	4 %

## Razrada

Postupak se sastoji od prepoznavanja i analize svih izvora mjernih nesigurnosti, te njihovog kvantificiranja. Pri procjeni mjerne nesigurnosti rezultata vodili smo se preporukama EURACHEM/CITAC GUIDE „Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement“ i HMD-a „Mjerna nesigurnost za praktičare“ (6,8).

Nesigurnosti vrste A određene su statističkom obradom niza mjerenja, a nesigurnosti vrste B određene su na temelju konkretnih podataka (ovjernice, umjernice, podaci proizvođača, odnosno tehnički podaci, konstante).

Za vrstu A, kad je sastavnica nesigurnosti određena iz serije ponovljenih mjerenja, tada je standardna devijacija srednje vrijednosti mjerenja korištena za izračun standardne nesigurnosti prema jednadžbi:

$$u_{\bar{x}} = \frac{s(x)}{\sqrt{n}}$$

Za vrstu B procjena se zasniva na apriornim razdiobama vjerojatnosti:

- Normalna ili Gaussova

- Pravokutna ili jednolika:

$$u(x_i) = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

- Trokutasta:

$$u(x_i) = \frac{a}{\sqrt{6}}$$

Sastavljena nesigurnost računata je prema jednadžbama u kojima je  $y$  mjerena veličina, a  $p$  i  $q$  su komponente nesigurnosti:

$$u(y) = \sqrt{u(p)^2 + u(q)^2 + \dots}$$

$$u_c(y) = y \sqrt{\left[\frac{u(p)}{p}\right]^2 + \left[\frac{u(q)}{q}\right]^2}$$

Proširena mjerna nesigurnost  $U$  dobije se množenjem najveće sastavljene mjerne nesigurnosti s faktorom pokrivanja  $k$ :

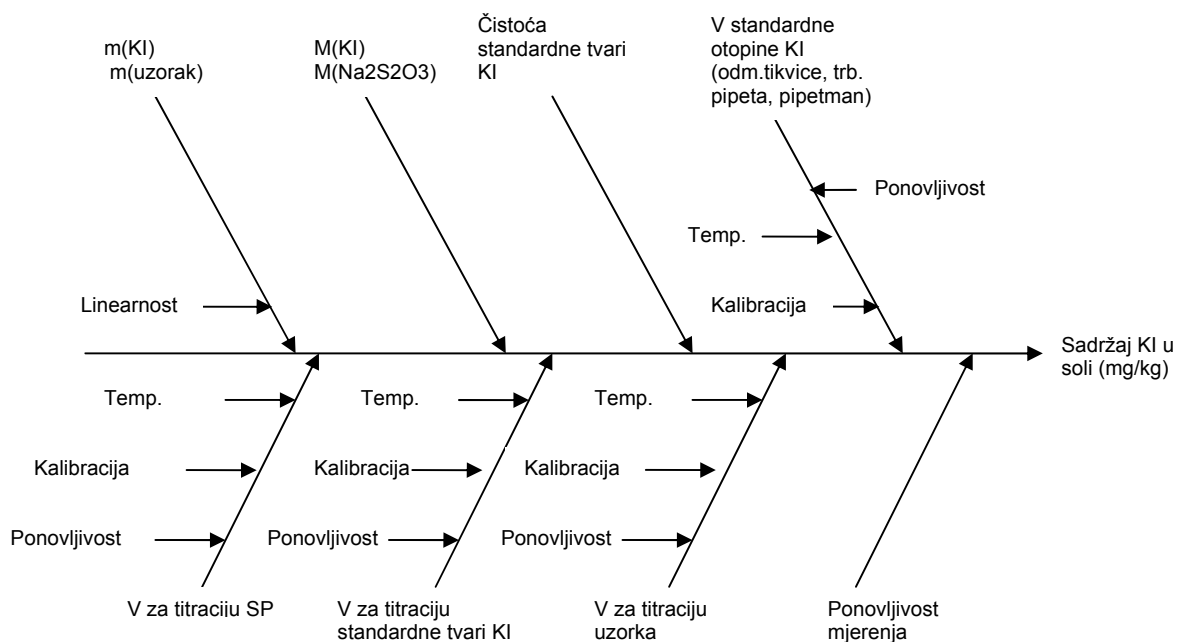
$$U = k * u_c(y)$$

Za našu metodu prepoznati su sljedeći izvori nesigurnosti:

1. nesigurnost mase standardne tvari – KI i mase uzorka (vrsta B)
2. nesigurnost molarnih masa (vrsta B)
3. nesigurnost čistoće standardne tvari – KI (vrsta B)
4. nesigurnost volumena standardne otopine KI (vrsta B)
5. nesigurnost volumena za titraciju slijepe probe (vrsta B, B, A)
6. nesigurnost volumena za titraciju standardne tvari – KI (vrsta B, B, A)
7. nesigurnost volumena za titraciju uzorka (vrsta B, B, A)
8. nesigurnost ponovljivosti mjerenja (vrsta A)

Pojedine sastavnice izvora nesigurnosti prikazane su Ishikawinim dijagramom (Slika 1).

Slika 1. Ishikawin dijagram



## Rezultati

U skladu s analizom sastavnica mjerne nesigurnosti (Slika 1.) u Tablici 2. navedeni su statistički proračuni svih kvantificiranih sastavnica mjerne nesigurnosti.

Analizom izvora mjerne nesigurnosti, uzimajući u obzir relativne doprinose pojedinih sastavnica mjerne nesigurnosti metode, utvrđeno je da je najveći doprinos uslijed nesigurnosti titracije, ponovljivosti mjerenja i točnosti (Slika 2.).

Sastavljena mjerna nesigurnost iznosi 0,072.

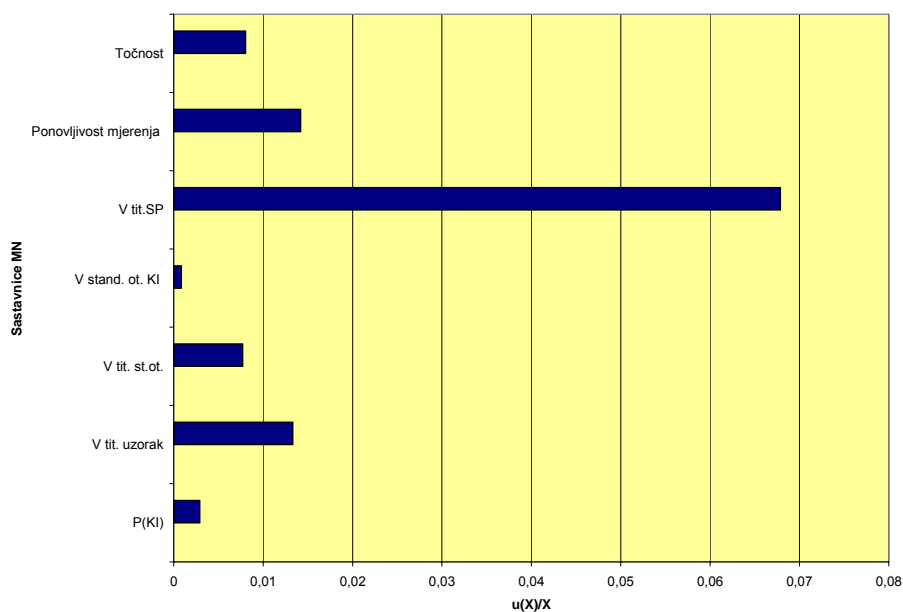
Proširenu mjernu nesigurnost  $U$  izračunali smo množenjem sastavljene mjerne nesigurnosti s faktorom pokrivanja  $k = 2$ :

$$U = 0,072 * 2 = 0,143$$

Tablica 2. Sastavnice mjerne nesigurnosti

SASTAVNICA MJERNE NESIGURNOSTI	VRIJEDNOST	STANDARDNA NESIGURNOST	RELATIVNA STANDARDNA NESIGURNOST
Masa KI (g)	1,0011	0,00013	0,000129857
Čistoća KI	0,995	0,00289	0,002904523
M (KI) (g/mol)	166,003	0,0000603	3,63246E-07
V(Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) za titraciju uzorka	3,265	0,043493295	0,01332107
V(Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) za titraciju st.otop. KI	1,883	0,014529663	0,007716231
V standardne otopine KI (mL)	200	0,172106889	0,000860534
V(Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) za titraciju SP	0,08	0,00543	0,067875
Masa uzorka (g)	50	0,00013	0,0000026
M (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) g/mol	158,10974	0,006938768	4,38858E-05
Ponovljivost mjerjenja sadržaja KI u uzorku (g/kg)	0,0180776667	0,00025667874	0,014198665
Točnost	100	0,803491	0,00803491

Slika 2. Grafički prikaz značajnih sastavnica mjerne nesigurnosti



## Zaključak

Iz dobivenih podataka zaključujemo da najveći doprinos ukupnoj mjernoj nesigurnosti potječe od volumena za titraciju slijepe probe, uzorka i standardne otopine kalij jodida, te ponovljivosti i točnosti mjerenja.

U svijetu ne postoji obveza jodiranja soli, stoga ne postoji certificirani referentni materijal jodirane soli. Nacjepljivanje poznate koncentracije čiste kemikalije u uzorak soli i natrij klorida zapravo je jedini način provjere linearnosti, točnosti i ponovljivosti mjerenja.

Budući je metoda koju koristimo modificirana i validirana u laboratoriju, predstoji nam međulaboratorijsko ispitivanje kako bi usporedili rezultate s drugim ispitnim laboratorijima, te utvrdili da li su naši rezultati u granicama obnovljivosti korištene metode.

## Literatura

1. HRN EN ISO/EC 17025:2007 Opći zahtjevi za osposobljenost ispitnih i umjernih laboratorija (uključujući ispravak AC:2006)
2. Pravilnik o temeljnim zahtjevima za sol za prehranu ljudi (Nar. Nov. 15/97)
3. [www.who.org](http://www.who.org)
4. Trajković, J., Mrvić, M., Baras, J., Šiler, S. (1983) Analize životnih namirnica, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, str. 654-655
5. Patnaik, Pradyot (2004) Dean's Analytical Chemistry Handbook (2nd Edition), McGraw-Hill, Section IV
6. EURACHEM/CITAC Guide; Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Second Edition, 2000.
7. Validacija analitičkih metoda (2006), HMD Zagreb
8. Mjerna nesigurnost za praktičare (2007), HMD Zagreb
9. [www.cstl.nist.gov/acd/839.03/Uncertainty.pdf](http://www.cstl.nist.gov/acd/839.03/Uncertainty.pdf)
10. <http://old.iupac.org/reports/1998/7001coplen/list.html>