

文章编号: 0254-5357(2007)05-0391-04

氯胺 T - 四碱催化分光光度法测定河南省黄淮平原 农业地质调查样品中痕量碘

张学华¹, 王君玉^{2*}, 韩敏²

(1. 河南省经贸工程技术学校, 河南 郑州 450053; 2. 河南省地质调查院, 河南 郑州 450007)

摘要: 对氯胺 T - 四碱催化分光光度法测定碘的条件作了部分改进及进一步的优化。标准物质和样品以碳酸钠 - 氧化锌混合试剂分解, 用醋酸中和溶液时生成的醋酸钠缓冲体系控制溶液酸度, 以蓝色络合物的最大吸收峰计算结果。在选定条件下, 方法选择性好, 操作手续简便, 检出限为 0.15 $\mu\text{g/g}$ 。经过近 3 万件样品、几百件国家标样考验, 分析的准确度和精密度均能满足要求。

关键词: 氯胺 T - 四碱体系; 催化分光光度法; 痕量碘; 农业地质调查样品

中图分类号: O657.32; O613.44 文献标识码: B

Catalytic Spectrophotometric Determination of Trace Iodine in Agricultural Geological Survey Samples from Huanghuai Plain of Henan Province in Chloramine T-Tetrapbase System

ZHANG Xue-hua¹, WANG Jun-yu^{2*}, HAN Min²

(1. Henan College of Economic & Trade and Engineering Technology, Zhengzhou 450053, China; 2. Henan Institute of Geological Survey, Zhengzhou 450007, China)

Abstract: Based on the literatures, some improvement and further optimization for the catalytic spectrophotometric determination of trace iodine in agricultural geological survey samples in chloramine T-tetrapbase system has been proposed. Both reference standards and samples are decomposed by $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-ZnO}$ mixed flux. The acidity of solution is controlled in NaAc-HAc buffer system. The maximal absorption peak of the blue complex is measured. Under the optimized conditions the method provides good selectivity, simple operation and low detection limit of 0.15 $\mu\text{g/g}$ for iodine. The method has been applied to the determination of trace iodine in over 30000 samples and hundreds of national standard samples with satisfactory results.

Key words: chloramine T-tetrapbase system; catalytic spectrophotometry; trace iodine; agricultural geological survey sample

碘在自然界中广泛分布于大气圈、水圈、生物圈及岩石圈中, 而且不停地发生循环。碘对人和动植物有机体中物质交换起着重要作用, 在地质上也是重要的找矿标志元素之一^[1-2]。碘的存在形式

多样, 是多价态元素(0、-1、+5、+7), 易氧化、还原、挥发。碘的分析一直是分析化学中的热门课题。碘的分析方法较多, 发展也很快, 其中动力学分光光度法是测定微量碘的有效方法之一^[3, 4-8]。

收稿日期: 2007-01-18; 修订日期: 2007-03-15

作者简介: 张学华(1955-), 男, 河南巩义人, 从事岩矿分析工作。

通讯作者: 王君玉(1965-), 女, 河南林州人, 高级工程师, 长期从事贵金属分析与研究。E-mail: junyu65@126.com。

此方法灵敏度高,设备廉价,易于推广。

目前地质样品中微量碘的测定方法主要有离子色谱法^[9-11]、催化比色法^[4,6,12-13]。在报道的方法中,各种高灵敏度的催化分光光度法和离子色谱法基本满足检出限的要求^[4,10,12-13]。由于农业地质普查样品中碘含量甚微,样品数量大,离子色谱法检测相对时间长,成本高。本文在文献^[13]的基础上,利用碘离子对于四碱被氯胺 T 氧化反应的催化作用的动力学分光光度法,对河南省黄淮平原农业地质调查样品中的痕量碘进行了测定。通过对测定条件改进和优化,采用国家标准物质进行验证,准确度和精密度结果满足要求。

1 实验部分

1.1 仪器与主要试剂

U-2001 分光光度计(日本日立公司)。

碘标准溶液:准确称取优级纯 0.1308 g KI,同样品一起分解(加混合溶剂),定容至 100.00 mL,此标准储备液 $\rho(I^-) = 1.000 \text{ g/L}$,用逐级稀释法配制成 $\rho(I^-) = 0.1 \text{ mg/L}$ 的工作液,以 36 g/L Na_2CO_3 溶液稀释定容。

氯胺 T 溶液 2 g/L 水溶液。

四碱(N,N'-四甲基二氨基二苯甲烷,上海试剂三厂)溶液配制:称取 0.2000 g 四碱,加入几滴冰醋酸,待全部溶解以后,稀释至 1000 mL,配制成 $\rho(\text{四碱}) = 0.2 \text{ g/L}$ 的溶液。

醋酸溶液 $\varphi = 8\%$ (体积分数,下同)的水溶液。

$\text{NaCO}_3 - \text{ZnO}$ 混合溶剂(艾斯卡试剂):质量比 3:2。

1.2 实验方法

准确称取 0.500 g 试样于 15 mL 瓷坩埚中,与 1.5 g 混合试剂混匀,表面覆盖 1.5 g 熔剂。将坩埚移入低温马弗炉,逐渐升温至 800 °C,保温 30 ~ 40 min,然后用热水提取,直接在烧杯中定容至 50 mL。

分取含碘 5 mL 溶液于 50 mL 比色管中,加 $\varphi = 8\%$ 的醋酸 5 mL,摇动溶液,排除 CO_2 气泡。加四碱溶液 5 mL,用水稀释至 25 mL,迅速准确加入氯胺 T 溶液 1.0 mL,摇动 2 ~ 3 s,将溶液倒入 3 cm 比色池内,于 600 nm 处测量吸光度。

分取含碘 0、0.05、0.1、0.3、0.5、0.7、1.0 μg 的标准溶液于 50 mL 比色管中,用 36 g/L NaCO_3 溶液补足 5 mL,以下步骤同样品分析手续。

2 结果与讨论

2.1 样品的分解

碘分解采用半熔法。选择不同含量级次的国家标准物质,平行称取 6 份,对艾斯卡试剂在 500 °C、600 °C、700 °C、800 °C、850 °C 烧结 35 min 进行碘的测定。实验结果表明,烧结温度在 700 ~ 800 °C 时,能得到准确、稳定的测定结果,烧结温度偏高或偏低,测定结果都会偏低。实验选择从低温加热到 800 °C 时,再保温 35 min 作为样品的烧结时间。

2.2 显色温度

实验表明,消光值达到最大值的时间与温度和氯胺 T 用量及碘离子浓度、体系酸度有关,其中温度影响较大。在一定范围内,氯胺 T 用量加大、温度升高都会使显色时间缩短,以至来不及比色。显色温度控制在 20 ~ 28 °C 较合适。 I^- 与氯胺 T 反应生成 I_2 , I_2 氧化四碱成对醌胺,醌式结构的氧化产物与未反应的四碱结合产生蓝色的不稳定配合物。对含碘 0.04 mg/L 的溶液,当 pH 为 4.65 时,在常温 25 °C 下,蓝色的不稳定配合物只能稳定 90 s 左右。

2.3 显色酸度

酸度的影响如图 1 所示。由于 H^+ 参与反应中 ClO^- 对 I^- 的氧化过程,会影响显色速度和蓝色的深度。在不同的酸度下蓝色配合物的稳定时间也不相同,选用 $\varphi = 8\%$ 的 HAc 3 mL,吸光度最大,之后吸光度随酸度的增大而逐渐减小;选用 $\varphi = 8\%$ 的 HAc 5 mL,溶液的酸度为 pH 4.65,可得到较大的吸光度,且吸光度变化较为平缓。以定量的 HAc 控制溶液酸度,简化了调节酸度的手续。

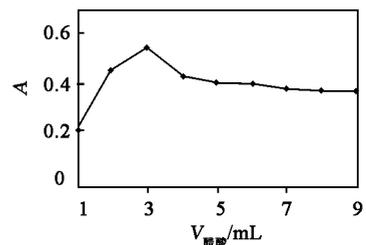


图1 酸度对显色的影响

Fig. 1 Effect of acidity of system on chromatogenic reaction

2.4 氯胺 T 的用量

氯胺 T 用量愈多,显色速度愈快,吸光度也愈大(图 2)。氯胺 T 用量过大时,显色溶液易混浊。

为使显色速度不致过快,有充裕的时间比色,以 1 mL 1.5 g/L 氯胺 T 为宜。

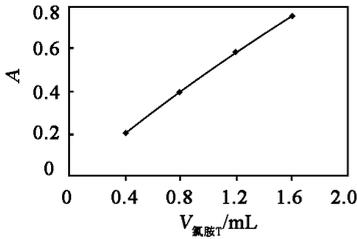


图 2 氯胺 T 用量对显色的影响

Fig. 2 Effect of chloramine T dosage on chromatogenic reaction

2.5 四碱的用量

实验表明(图 3),四碱的用量大于 4 mL,吸光度的变化趋于平缓。本实验确定以 5 mL 0.1 g/L 四碱为宜。

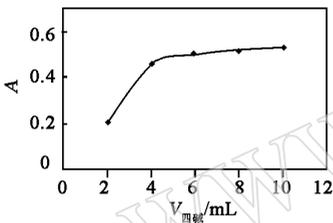


图 3 四碱用量对显色的影响

Fig. 3 Effect of tetrabase dosage on chromatogenic reaction

2.6 方法的检出限

按本文所确定的条件,平行测定 25 份空白样品,结果为 0.06、0.03、0.06、0.09、0.10、0.04、0.07、0.07、0.06、0.10、0.09、0.05、0.10、0.11、0.03、0.07、0.06、0.05、0.06、0.05、0.04、0.10、0.09、0.07、0.10 $\mu\text{g/g}$, 平均值(\bar{x})为 0.07 $\mu\text{g/g}$, 其标准偏差(s)为 0.025 $\mu\text{g/g}$, 以 $\bar{x} + 3s$ 计算方法的检出限为 0.15 $\mu\text{g/g}$ (实测取样量为 0.05 g)。

2.7 方法的精密度和准确度

选择土壤国家标准物质 GBW 07402、GBW 07405、GBW 07408, 用本法重复测定 12 次。由表 1 结果可见 $\Delta\lg C \leq 0.04$, $RE \leq 8.0\%$, 分析结果与标准值相符, 精密度($RSD, n=7$)为 4.7% ~ 9.6%, 能够满足测试要求。

2.8 共存元素的影响

在实验条件下,考察了溶液中 I 含量为 0.5 μg 的情况下共存元素的影响。表 2 结果表明, Ag^+ 、 Hg^{2+} 的干扰严重,使 I 的测定结果偏低;但试样中 Ag^+ 、 Hg^{2+} 含量甚微,且碱熔后不进入溶液。3 μg Br^- 使测定结果偏高。较高量的 Cr^{6+} 、 As^{3+} 使测定结果偏低,但试液中分别存在 50 μg Cr^{6+} 和 20 μg As^{3+} 时对测定无明显影响。其他元素在试液中低于下列含量时对 I 的测定无明显影响(未做最大允许量试验): Cl^- 2 mg, F^- 、 NO_3^- 1 mg, Cu^{2+} 500 μg , Mn^{2+} 300 μg , V^{5+} 、 W^{6+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 100 μg , Al^{3+} 80 μg , Pb^{2+} 50 μg 。

表 1 方法的精密度和准确度

Table 1 Precision and accuracy tests of the method

标准物质 编号	$u(I)(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$				\bar{x}	RSD/%	$\Delta\lg C$	RE/%
	标准值	分次测定值						
GBW 07402	1.80	1.90	1.94	1.80	1.86	9.1	0.026	6.1
	1.80	1.98	2.01	1.90	2.00			
	1.80	1.96	2.00	1.97	1.60			
	1.80	1.65	1.80	1.80	1.96			
GBW 07405	1.70	1.98	1.82	1.80	1.83	9.6	0.031	7.6
	1.70	1.94	1.70	1.83	1.80			
	1.70	3.50	3.61	3.76	3.72			
	1.70	3.80	3.86	3.80	3.62			
GBW 07408	3.80	3.80	3.86	3.80	3.62	4.7	-0.012	-2.6
	3.80	3.87	3.80	3.46	3.56			

表 2 共存离子干扰试验

Table 2 Interference test of coexistent ions

加入离子	$m_B/\mu\text{g}$	$m_{\text{回收}}(I^-)/\mu\text{g}$	加入离子	$m_B/\mu\text{g}$	$m_{\text{回收}}(I^-)/\mu\text{g}$
Ag^+	0.2	0.47	Hg^{2+}	0.2	0.39
	1.0	0.30		1.0	0.10
As^{3+}	20	0.50	Cr^{6+}	50	0.50
	150	0.40		200	0.45
F^-	1000	0.49	Cl^-	2000	0.50
Br^-	3	0.58	NO_3^-	1000	0.50
V^{5+}	100	0.50	W^{6+}	100	0.50
Mn^{2+}	300	0.50	Co^{2+}	100	0.50
Cu^{2+}	500	0.50	Pb^{2+}	50	0.50
Al^{3+}	80	0.50	Ni^{2+}	100	0.50

3 实际样品分析

用本方法测定 2.9 万件河南省黄淮平原农业地质调查样品中痕量碘,方法的检出限、准确度、精密密度及分析速度方面都能满足要求,地质人员成图良好。表 3 是 2006 年初所做部分样品的结果。

表 3 河南黄淮平原农业地质部分样品分析结果

Table 3 Analytical results of I in some agro-geological samples from Huanghuai plain of Henan Province

样品编号	$u(1)/10^{-6}$	样品编号	$u(1)/10^{-6}$	样品编号	$u(1)/10^{-6}$
2006001	0.54	2006013	1.40	2006024	1.42
2006002	0.86	2006014	1.67	2006025	1.33
2006003	1.03	2006015	1.32	2006026	1.04
2006005	0.89	2006016	1.72	2006027	1.25
2006006	0.62	2006017	1.01	2006028	1.43
2006007	0.94	2006019	4.40	2006030	1.57
2006009	5.23	2006020	1.18	2006031	0.89
2006010	1.22	2006021	1.65	2006032	2.34
2006011	1.81	2006022	3.20	2006033	1.31
2006012	1.63	2006023	1.11	2006034	1.34

4 结语

在开始做农业地质调查样品中的痕量碘之初,对文献^[3-4,12-13]中几种催化比色测定碘的方法进行了筛选,选择了相对较简单的氯胺 T-四碱催化分光光度法,在文献^[13]的基础上,进一步优化了条件,将氯胺 T 的用量从 1 g/L 1 mL 提高到 2.2 g/L 1 mL,四碱的用量从 0.1 g/L 1 mL 提高到 0.2 g/L 1 mL,比色池选用 3 cm。尤其是工作曲线的配制非常重要,原文献中碘标准溶液的配制都是将高纯 KI 直接溶于水,这样工作曲线与样品中碘的含量严重不统一,导致错误的结果。本文将准确称取高纯 KI 后加入一定量的 SiO₂,与样品处理相同,用混合熔剂熔融,解决了工作曲线与样品中碘的测定量不匹配问题,分析结果令人满意。

5 参考文献

- [1] 葛力明,肖惠祥.碘的分析现状[J].岩矿测试,1993,12(3):217-227.
- [2] 陈晓红.国内动力学光度法测定碘研究的某些进展[J].光谱实验室,2006,23(1):31-34.
- [3] 郭忠先,张淑云.催化动力学分光光度法测定微量碘的研究[J].分析实验室,1995,14(5):31-33.
- [4] 刘棕,肖艳玲.催化比色法测定化探样品中微量碘(Fe³⁺-CNS⁻-NO₂⁻体系)[J].岩矿测试,1986,5(3):193-195.
- [5] 金贞淑,赵晔,张力,等.催化动力学光度法测定痕量碘的研究[J].分析科学学报,2002,18(1):86-87.
- [6] 王冬梅.动力学分光光度法测定地质样品中溴碘[J].分析测试仪器通讯,1996,6(3):144-147.
- [7] 徐茂蓉,罗丹明.B 氧化褪色光度法测定微量碘[J].光谱实验室,2003,20(1):92-94.
- [8] 李建国,魏永前,沈康.孔雀绿-氯胺 T 体系新催化光度法测定痕量碘的研究[J].光谱学与光谱分析,2001,21(5):726-728.
- [9] 吕伟,吴介达.紫外光度检测离子色谱法测定高浓度氯离子样品中的痕量溴、碘离子[J].色谱,1990,8(5):333.
- [10] 方容,余小林.离子色谱法测定岩石土壤中痕量碘[J].地质实验室,1988,4(1):16.
- [11] 余小林.离子色谱法快速测定土壤中碘量[J].岩矿测试,2005,25(2):145-147.
- [12] 伊春梅,王佳丽,潘克臣,等.离子交换-比色法测定农业地质普查样品中的微量碘(Fe³⁺-CNS⁻-NO₂⁻)[J].吉林地质,2005,24(2):127-129.
- [13] 地球化学标准参考样研究组.地球化学标准参考样的研制与分析方法[M].北京:地质出版社,1987:50-251.

北京市湛兴技术服务中心

北京市湛兴技术服务中心是国内一家从事 ICP 炬管、雾室、雾化器等配套装置的生产研究和技术服务的单位。中心专业设备齐全,制作工艺规范,关键技术由具有 50 多年玻璃真空制品制作经验的高级实验师樊天益领衔,经过 20 多年的生产实践,积累了丰富的炬管和雾化器制作经验,产品以其优良的品质、合理的价格博得了国内外用户的青睐。

北京市湛兴技术服务中心得到了国家地质实验测试中心强有力的技术支持,通过双方科研生产技术人员努力和严格的生产质量检测管理,使其配套产品的品质达到了国内领先水平。

北京市湛兴技术服务中心生产各种 ICP 光谱、质谱仪使用的炬管、雾室、雾化器,还可以根据客户的要求,制作各种特殊用途的产品。主要产品:

☆ 复合型 标准型-ICP 炬管 ☆ 雾室/同心玻璃雾化器 ☆ 标准同心玻璃雾化器

北京市湛兴技术服务中心愿以高质量的产品竭诚为广大的 ICP-AES/MS 用户提供优质的服务。

地址:北京市西城区百万庄大街 26 号 邮编:100037 电话:010-68327412 010-68999504

E-mail: zhanxing-ICP@sohu.com fanli-zx@sohu.com 网址: http://www.bunaas.com

传真: 010-68327412