第13卷 第2期 桂林冶金地质学院学报 Vol.13, No.2
1993年5月 JOURNAL OF GUILIN COLLEGE OF GEOLOGY May, 1993

动力学极谱法测定水中痕量碘

田松柏 魏连喜
(桂林冶金地质学院应用化学系)

0 引 言

碘在自然界中存在量很少，但在地球化学找矿中，它却是一个非常重要的指示元素。因此，寻找灵敏而又准确的测定痕量碘的分析方法，成为分析工作者的重要任务。目前，测定碘的方法有分光光度法、原子吸收法、发射光谱法、气相色谱法、离子选择性电极法等，用极谱法测定痕量碘的报道不多[1]，而且利用碘酸根离子的吸附波来测定碘离子，灵敏度较低，精密度较差。

文献〔2〕研究了孔雀绿极谱波的性能。根据二价锰离子催化高碘酸钾氧化孔雀绿的反应机理，确定了动力学极谱法测定海水中痕量锰的方法。通过研究发现碘离子对上述反应也有非常明显的催化作用。在pH=4.0的醋酸-醋酸钠缓冲溶液中，溶液在60°±0.1°C恒温1小时，流水（或冰水）冷却后测定，孔雀绿在-0.67V（对饱和甘汞电极）的峰电位处的极谱波大小与溶液中碘离子的浓度有一定的函数关系。线性范围为0～0.5μg/ml碘，回收率大于95%，含量为0.03μg/ml的水样相对标准偏差为1.4%。本方法适用于河水、地下水、自来水等各类水样中痕量碘离子的测定。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器 JP-1A型示波极谱仪（成都仪器厂）

501型超级恒温器（上海实验仪器总厂）

1.1.2 试剂 1μg/ml碘标准溶液 称取0.1308g已烘干的碘化钾溶于蒸馏水中，稀至1000ml，摇匀。然后逐级稀释配成1μg/ml碘离子的溶液。

0.0025%孔雀绿溶液 称取孔雀绿0.025g用蒸馏水溶解，并定容到1000ml。

0.07%高碘酸钾溶液 称取分析纯高碘酸钾0.7000g，用蒸馏水微热溶解，转入1000ml容量瓶中，摇匀备用。

30%氯化钠溶液 称取30g分析纯氯化钠用蒸馏水溶解并稀至100ml。

pH=4.0醋酸-醋酸钠缓冲溶液 称取2g分析纯氢氧化钠溶于蒸馏水后，与15ml分析纯醋酸混合，稀至200ml。

1991年9月8日收稿，1992年1月2日改回。

第一作者简介：田松柏，男，1957年出生，讲师，分析化学专业。

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1.2 实验方法

取一定量碘标准溶液加入10 ml 比色管中，再依次加入30%氯化钠 0.5 ml，pH = 4.0的醋酸-醋酸钠缓冲溶液 1.0ml，0.07%高碘酸钾溶液 1.5 ml，加蒸馏水稀至约 8 ml，摇匀，放置5分钟，然后加入0.0025%孔雀绿溶液 1.5 ml，稀至刻度，摇匀。将比色管置于 60°±0.1°C 的恒温槽内恒温 1 小时后取出，迅速用流水（或冰水）冷却。在极谱仪上于峰电位 −0.67V 处（相对饱和甘汞电极）测量孔雀绿在电极上还原产生的极谱波的峰值。

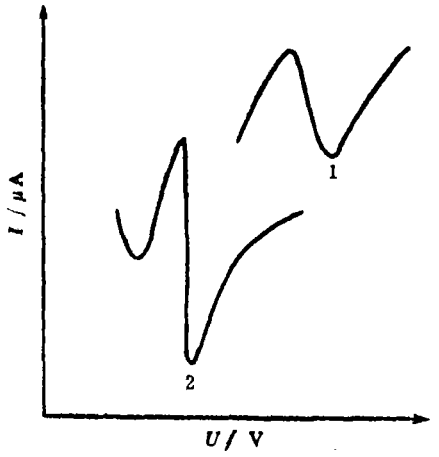

图 1 孔雀绿的极谱波形

Fig.1 Polarographic wave of malachite green

1—常规波；2—导数波

2 关于实验原理的讨论

2.1 孔雀绿的极谱波

在 pH = 4.0 的醋酸-醋酸钠底液中，孔雀绿产生良好的常规波和导数波（图 1），具有明显的吸附波特性，且浓度在 0～8 μg／ml 范围内与峰电流呈线性关系。当温度改变时，孔雀绿在电极上还原产生的峰电流几乎不变；当汞柱高度上升时，峰电流增大；而且波形和峰电流大小与波峰出现的电位有很大的依赖关系。

2.2 定量分析原理

下面的氧化还原反应：

$$KIO_4 + MG_{red} \longrightarrow I^- + MG_{ox}$$

既使在较高温度下，也进行得相当慢。然而，当在溶液中加入微量碘离子后，由于碘离子对此反应的催化作用，使高碘酸钾氧化孔雀绿的速度大大加快。碘离子的浓度越高，催化作用越显著。而且有如下关系存在：

$$\log\frac{I}{I_0} = K\,[I^-]$$

这里 I 和 I_0 分别为溶液中有碘离子和无碘离子存在时孔雀绿在电极上吸附还原产生的电流，K为比例常数。反应方程式中 MGred 和 MGox 分别代表还原型孔雀绿和氧化型孔雀绿。上式表明了测量的极谱峰电流与加入测量体系中的碘离子浓度之间的线性关系。这就是本方法定量分析的基础。

3 结果讨论

3.1 反应物浓度的影响

一般说来，在酸度、温度等条件确定的前提下，反应物浓度越高，反应速度越快，但不能无限增加反应物浓度。高碘酸钾的还原波位于孔雀绿还原波之前。高碘酸钾的浓度越高，其前波越大，对孔雀绿还原波的影响也越大，甚至无法测定。实验表明，在 10ml 测定体积中加入0.07%高碘酸钾 1～2 ml，对测定体系的影响较小。本方法选用1.5ml。

孔雀绿浓度仅在 0～8 μg／ml 范围内与峰电流成正比[2]，因此，测定溶液中孔雀绿的浓度必须控制在这个范围内。在测定低浓度的碘离子时，为了使空白和低含量碘离子的峰

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

电流有明显差别孔雀绿的浓度尽量低一些。根据实验，确定在10ml测定体积中加入0.0025%孔雀绿1.5ml，使孔雀绿的浓度近似为4μg／ml。

3.2 pH值的影响

溶液的pH值对反应的速度影响较大。从表1可以看出，随着溶液pH值的增加，反应速度也增加（即在相同时间内，孔雀绿被氧化得更多，还原型孔雀绿的浓度更小，峰电流降低）。但当pH值增加到3.9以后，反应速度不再明显增加，而且孔雀绿只在微酸性介质中稳定。本文选用醋酸-醋酸钠缓冲溶液1.0 ml控制溶液的pH值为4.0。

表1 pH值对反应速度的影响（1μg碘）

Table 1 Influence of pH upon reaction rate

pH值	3.6	3.8	3.9	4.0	4.2	4.4
峰电流(μA)	1.80	0.92	0.55	0.42	0.35	0.30

3.3 温度的影响

在常温下，即使有催化剂I^-存在，高碘酸钾对孔雀绿的氧化作用也不明显。当温度大于50°C后，反应速度迅速增加。本文将温度选定在60°C，即保证了一定的反应速度，又保证了较宽的线性范围。

表2 温度对反应速度的影响（1μg碘）

Tabel 2 Influence of temperature upon reaction rate

温度 (°C)	20	25	30	35	40	45	50	55	60
峰电流 (μA)	1.0	0.98	0.97	0.96	0.92	0.84	0.76	0.55	0.39

.4 反应时间的影响

反应时间对本方法的检出限、线性范围有影响。反应时间长时，检出限降低，这对测定低浓度的碘离子有利。反应时间短时，检出限上升，但扩大了碘离子测定的上限。反应时间的长短可根据样品中碘离子的实际含量来确定。本文将反应时间定为60分钟。

3.5 缓冲溶液及离子强度调节液的用量

缓冲溶液用量对体系的影响不大。为了增加缓冲容量，本文在10 ml测定体积中加入1.0ml pH=4.0缓冲溶液。

实验表明，碘离子催化高碘酸钾氧化孔雀绿反应的速度受溶液离子强度的影响。离子强度越大，反应速度越慢。但当盐度大于2%时，反应速度不再改变。为此，本文在试样与标准溶液中加入定量氯化钠以消除离子强度影响。

3.6 共存离子的影响及干扰消除

用本法测定低含量碘时，大多数阳离子，如K^+，Na^+，Ca^{2+}，Mg^{2+}，Zn^{2+}，Cu^{2+}，Ni^{2+}，Pb^{2+}，Hg^{2+}，Co^{2+}，As^{3+}，NH_4^+，Cr^{3+}等不干扰测定。常见阴离子，如PO_4^{3-}，SO_4^{2-}，NO_3^-，F^-，Cl^-，Br^-，BrO_3^-，等对测定无影响。100μg以下$Cr_2O_7^{2-}$，75μg以下MnO_4^-也不干扰测定。Cd^{2+}，Fe^{3+}，Al^{3+}，Mn^{2+}，In^{3+}，Sb^{3+}等有干扰，可用EDTA掩蔽。

3.7 精密度和回收率试验

取水样进行20次平行测定，测得碘的平均含量为0.03 μg／ml，相对标准偏差为1.4%。用上述水样，作加标回收，结果见表3。

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表3 回收率试验结果

Tabel 3 Rate of recovery

水样中碘量(μg)	加入碘量(μg)	测得碘量(μg)	回收率(%)
0.15	1.0	1.10	95.6
0.15	1.0	1.13	98.3
0.15	1.0	1.12	97.4

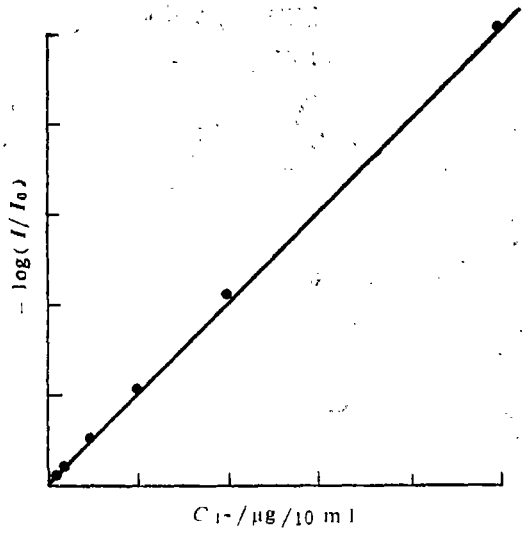

图2 标准曲线

Fig.2 Calibration curve

4 试样分析

4.1 标准曲线绘制

取7支洁净的比色管，分别加入0.0，0.1，0.2，0.5，1.0，2.0，5.0μg的碘离子标准溶液。按实验方法测出各自的极谱波，然后绘制$-\lg\frac{I}{I_0}\sim[I^-]$关系图，得到标准曲线。从图2可以看出，在10ml测定体积中，0～5μg的碘离子与测定信号的对数值之间存在线性关系。

4.2 试样分析

吸取已放置澄清的水样5 ml于10ml比色管中，加入30%氯化钠0.5 ml，以下操作同实验方法所测。根据得的极谱波大小，从碘的标准曲线上查出水样中碘的含量，从而计算出碘的浓度。

5 结 语

本文提出的方法检出限低，重现性好，干扰少，成本低，适于各类水样中痕量碘的测定。在实验过程中，延长反应时间或浓缩水样，可以进一步降低检出限。如果能找出合适的阻抑剂中止I^-催化高碘酸钾氧化孔雀绿的反应，操作将更加简便，分析速度也将更快。

采用合适的样品分解方法，如热释法等，将碘与样品基质很好地分离后，可应用本文提出的方法测定岩石矿物、土壤及其它类型样品中痕量碘。

本文在立题过程中曾得到中国有色工业总公司地质矿产研究院高级工程师张志龙先生的指导，谨此致谢。

参 考 文 献

1 段福森，王小五. 示波极谱法测定天然水中痕量碘. 地质实验室，1988，4（5）：292～294

2 李丽霞. 动力极谱法测定海水中痕量锰. 分析测试通报，1988，7（1）：16～20

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net