

四、文 献

- (1) R. de. Forcrand, C. R., 130, 1465. (1900)
- (2) R. O. Bach, W. W. Boardman, U. S. 3147075 (CL23—84)
- (3) Г. А. Добрынина, С. З. Макаров, Химия перекисных соеди-

нений, Л85-93, ИЗД. АН СССР. Мос. 1963.

- (4) H. H. Strater, U. S. P. 2962358 (1960)
- (5) P. Pierron Bull Soc. Chem France 1939, No. 6, 235
- (6) R. Cardo O. Bach and William W. Boardman, U. S. Patents, 3185546 (1965)

催 化 法 测 定 微 量 碘

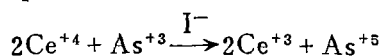
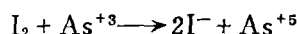
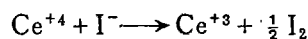
中国科学院青海盐湖研究所 三室

前 言

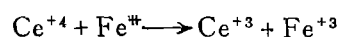
我国盐湖分布极广,组成复杂,存在于盐湖沉积盐和湖水中之碘的含量一般极微,目前的数种测定方法中,一般可检出50微克/升,故需探索一个灵敏度较高的方法。我们进行了有关微量碘的分析测定方法的试验,在 T. P. Hadjiioannou 等人对天然水分析工作的基础上⁽³⁾对其方法做了些修改,研究了影响催化反应的条件,补充了盐湖中常见的干扰离子试验,以及 IO_3^- 、 IO_4^- 、在氯化钠存在下,都能对 Ce^{+4} — As^{+3} 氧化还原反应发生与碘类似的催化作用的试验。试验证明,用催化比色测定盐湖沉积盐和湖水中极微量碘是比较满意的,方法可测1微克/升,测定误差不超过 $\pm 10\%$ 。

一、原 理

碘离子对硫酸铈和亚砷酸钠在酸性溶液中的氧化还原反应能起催化作用,且反应速度与碘离子浓度是正比关系。



过量 Fe^{+2} 的加入可终止上述氧化还原反应:



在上述溶液中加入硫氰酸盐溶液即呈红色。

硫氰酸铁颜色越浅说明溶液中未反应的 Ce^{+4} 浓度越小,碘离子存在量愈大,呈反比例关系;反之亦然。硫氰酸铁在波长470毫微米处有最大吸收。测定碘的范围分别为0.01—0.1微克/17毫升和0.1—1微克/17毫升。方法的灵敏度为 2.3×10^{-5} 微克/厘米²。

二、试剂和仪器

1. 20% NaCl 溶液:称取20克 NaCl (G.R.) 溶于水,并稀释至100毫升。

2. H_3AsO_3 — H_2SO_4 混合液:称取1.20克 As_2O_3 (G.R.), 溶于水,然后缓慢地加入

208 毫升浓 H_2SO_4 (G.R.), 并用水稀释至 500 毫升。

3. 0.01M $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液: 称取 2.021 克 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (A.R.) 溶于水, 然后缓慢地加入 11.0 毫升浓 H_2SO_4 (G.R.), 并用水稀释至 500 毫升。

4. $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 溶液: 称取 1.5 克 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (A.R.) 于烧杯中, 加入 97.5 毫升水, 再缓慢地加入 2.5 毫升 9N H_2SO_4 , 待溶解后转入棕色瓶内, 贮于暗处, 此溶液可保存一周。

5. 4% KCNS 溶液: 4 克 KCNS (A.R.) 溶于 100 毫升水中。

6. 标准碘溶液: 称取于 110°C 干燥恒重的 KI (G.R.) 1.308 克溶于水, 转入 1000 毫升容量瓶中, 稀释至刻度。此溶液 1 毫升 $\Rightarrow$ 1.000 毫克 I^- 。

以上试剂均不应含碘, 其纯度可用本法试验。本试验用水均为重蒸馏水。

7. 72 型分光光度计和 1 厘米液槽。

8. 超级恒温水浴 ($30 \pm 0.2^\circ\text{C}$)。

9. 秒表。

三、测定方法

1. 标准曲线的绘制: 取碘标准溶液 (0.01 微克/毫升) 0、1.0、2.0 …… 10.0 毫升于 25 毫升容量瓶中, 加入 2.0 毫升 20% NaCl 溶液, 1.0 毫升 $\text{H}_3\text{AsO}_3\text{--H}_2\text{SO}_4$ 溶液, 并用水稀释至 14.0 毫升, 摇匀。置于 $30 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 的超级恒温器水浴中, 15 分钟后, 加入 1.0 毫升 0.01M $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ (30°C 恒温) 溶液, 充分摇匀。从加入 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 时开始计时, 20 分钟 (± 5 秒) 后取出并立即加入 1 毫升 1.5% $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 溶液, 1 毫升 4% KCNS 溶液, 室温下放置 25 分钟。以蒸馏水作空白, 在波长 488 毫微米处, 应用 1 厘米液槽, 测定其光密度, 以光密度对碘浓度作标准曲线, 如图 1。

碘含量在 0.1—1 微克范围内的标准曲线的绘制方法与上述操作同, 但反应时间与温度应另行选择。

2. 样品中碘的测定: 取一定量卤水 (碘含量在 0.01—0.1 微克) 于 25 毫升容量瓶中, 加 2.0 毫升 20% NaCl 溶液, 1.0 毫升 $\text{H}_3\text{AsO}_3\text{--H}_2\text{SO}_4$ 混合液, 用水稀释至 14.0 毫升。

以下操作同标准曲线的绘制。测得的光密度由工作曲线上查出碘含量。

$$\text{碘微克/毫升} = \frac{W}{V}$$

W——从工作曲线上求得的碘的微克数。

V——取样体积毫升数。

试样中若含有某些不易排除的干扰离子 (如 Fe^{+3} , 有机杂质) 则应进行不加 $\text{H}_3\text{AsO}_3\text{--H}_2\text{SO}_4$ 混合液的样品空白试验。其手续如下: 另取适量试样于 25

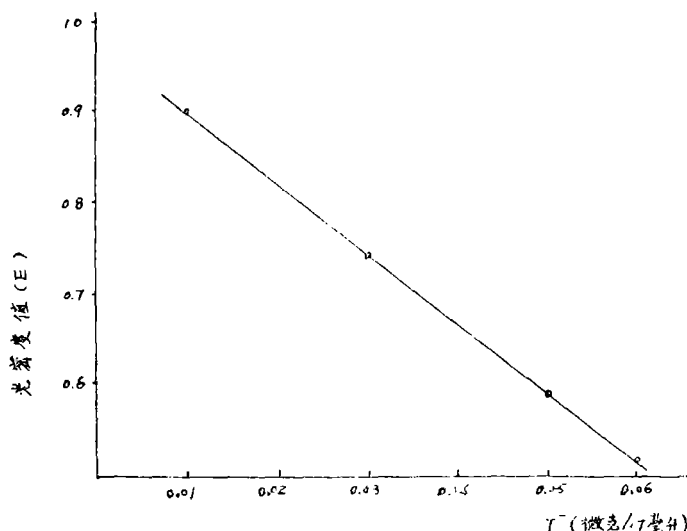


图 1 碘的标准曲线

毫升容量瓶中,加入2.0
毫升 20%NaCl 溶液,
1.0 毫升 15N H₂SO₄,
加水至 14.0 毫升。以
下操作按标准曲线的绘
制。测得的光密度作为
样品空白在实测的试样
光密度中予以扣除。

四、讨 论

1. 硫氰酸铁的吸
收曲线:测定了 0.01、
0.05 和 0.10 微克的硫
氰酸铁在不同波长下的
光密度,绘制吸收曲线
如图 2。

实验选择最大吸收
波长为 470 毫微米。但
本方法采用 488 毫微
米,因在此波长下测定光密度值比较稳定。

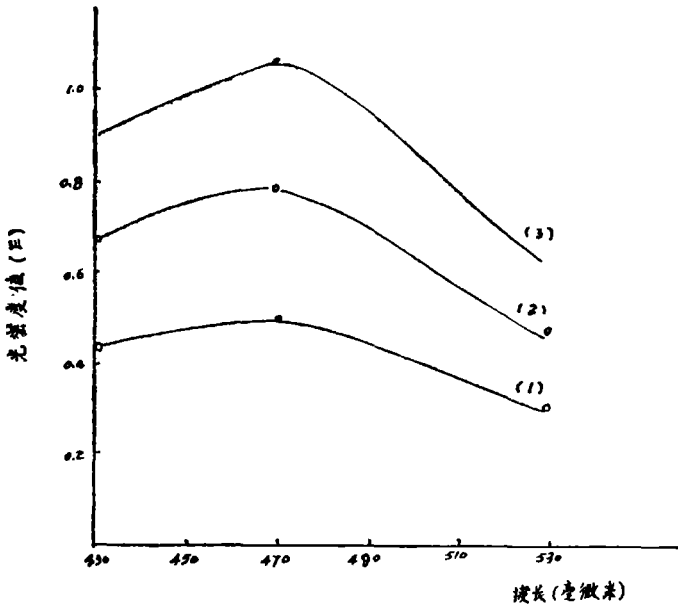


图 2 硫氰酸铁的吸收曲线
(1) 0.01 微克 (2) 0.05 微克 (3) 0.10 微克

2. NaCl 用量对催化反应的影响: 0.01

和 0.05 微克的标准碘溶液中加入不同量的
NaCl, 测定其光密度, 结果如下表:

光 密 度 I ⁻ (微克)	NaCl (克)											
	0.00	0.10	0.20	0.30	0.50	0.70	0.80	0.90	1.10	1.70	1.40	
0.01	1.07	—	0.98	0.97	0.98	1.01	0.99	1.00	0.99	0.99	1.00	
0.05	0.918	0.687	0.700	0.700	0.715	0.735	0.780	0.780	0.770	0.770	0.805	

在溶液中加入适量的 NaCl 可提高碘对
该氧化还原反应的催化效应。NaCl 的量以
0.2-0.5克 为宜。被测样品中 NaCl 量如过
高, 则应适当减少 NaCl 的加入量。

3. 酸度对催化反应的影响: 在 0.02 和
0.06 微克碘中加入 0.1N Na₃AsO₃ 和不同
量的 9N H₂SO₄, 其余操作均同标准曲线的
绘制, 测定结果如下表:

光 密 度 I ⁻ 微克	H ₂ SO ₄ 当量													
	0.00	0.24	0.44	0.63	0.83	1.02	1.22	1.41	1.60	1.80	1.99	2.19	2.38	
0.02	1.30	0.910	0.920	0.920	0.900	0.905	0.910	0.900	0.900	0.920	0.970	0.98	0.940	
0.06	1.28	0.645	0.645	0.645	0.637	0.645	0.660	0.640	0.640	0.640	0.640	0.600	0.700	

实验表明, 溶液酸度在 0.24—1.8N 范
围内对催化反应无显著影响。本法选用酸度

为 1.0。
4. 温度和时间 对催化反应的影响: 实

验表明，在一定反应时间里，温度愈高所得标准曲线斜率愈大，如果试验温度接近室温则易于得到满意的结果。

在一定温度下，反应时间愈长，所得标准曲线斜率愈大，但反应时间不宜过长，以使 Ce^{+4} 的氧化还原反应趋于完全为限。

实验选择反应温度为 $30 \pm 0.2^{\circ}C$ 。反应时间为 $20 \text{ 分} \pm 5 \text{ 秒}$ 。

5. $Fe(CNS)_3$ 的稳定时间：0.01、0.05 和 0.10 微克碘经催化后显色，在 25~120 分钟内测定其稳定性，如下表所示。

光 密 度 时 间(分) I^{-} (微克)	25	40	60	80	100	120
0.01	0.987	0.987	0.980	0.970	0.970	0.970
0.05	0.715	0.730	0.715	0.710	0.710	0.710
0.10	0.450	0.450	0.450	0.450	0.450	0.450

结果表明， $Fe(CNS)_3$ 的颜色在 25~120 分钟内稳定。

6. IO_3^{-} 和 IO_4^{-} 对催化反应的影响：实验表明，溶液中的 I^{-} 、 IO_3^{-} 和 IO_4^{-} 在 NaCl 存在时，都能对 Ce^{+4} 的氧化还原反应发生类似的催化作用。因此，本法测得碘量为 I^{-} 、

IO_3^{-} 和 IO_4^{-} 的总量。但在我们工作对象中， IO_3^{-} 和 IO_4^{-} 相对溶液中 I^{-} 可忽略不计，故本法测得量可视为 I^{-} 量。

7. 干扰离子的影响：0.050 微克标准碘溶液中加入不同量不同种类的干扰离子，测得结果如下表：

干 扰 离 子	加 入 量 (毫克)	相 对 误 差 (%)
PO_4^{-3}	1.0	-7.0
ClO_4^{-}	0.5	+1.4
NO_3^{-}	0.5	+0.7
NO_2^{-}	0.03	-7.0
ClO_3^{-}	0.1	+4.4
F^{-}	0.05	+0.7
$CrO_4^{=}$	0.5	-3.7
MnO_4^{-}	0.005	-2.2
Ag^{+}	0.04	+6.2
Hg^{II}	1.0	+2.1
Fe^{II}	0.05	0.0
Fe^{+3}	0.05	+7.9
Mn^{II}	0.5	-5.0
Pb^{II}	0.5	-1.4
Ni^{II}	0.6	-2.6

8. 天然卤水的测定：测定了两个天然卤水样品，结果如下表：

I ⁻ 含量(%) 卤水编号	测定次数					平均值
	1	2	3	4	5	
I	6.05×10^{-5}	6.20×10^{-5}	6.05×10^{-5}	6.05×10^{-5}	6.11×10^{-5}	6.09×10^{-5}
II	1.80×10^{-2}	1.84×10^{-2}	1.76×10^{-2}	1.85×10^{-2}	1.85×10^{-2}	1.82×10^{-2}

参考文献

1. By, M, Dularyčic, Analyst, 80, 146 (1955)

2. By, M, Dularyčic, Analyst, 80, 295 (1955)

3. T. P. Hadjiioannou, Analytica Chimica, Acta 30. 488 (1964)

原子吸收分光光度法测定卤水中锶

中国科学院青海盐湖研究所 三室

摘 要

研究了乙炔-空气焰中，三强酸和25种阴、阳离子对测锶时的化学干扰和电离作用干扰。采用释放剂 La^{+3} 3000 微克/毫升，电离阻止剂 Na^{+} 500 微克/毫升，可消除或减小这些干扰。提出了三种测锶的方法，适于三种不同情况的卤水及其他天然水中分析锶。

乙炔-空气焰中，锶原子易电离⁽¹⁾（电离电位 5.667 伏），有必要引入足够量易电离的其他元素（如钠），以阻止其他金属元素的电离作用干扰。而那些能与锶形成耐火性化合物的阴离子，使锶难分解为自由原子，造成化学干扰。

1962 年 David⁽²⁾ 用离子交换剂以 Cl^{-} 代替有严重干扰的 PO_4^{-3} 、 SO_4^{-} 、 SiO_3^{-} ... 等，而样品中 Ca^{+} 减弱 Al^{+3} 的干扰，于空气-乙炔焰增量法测定生物材料及土壤中可交换锶。

1963 年 Belcher 与 Brooks⁽³⁾ 用富燃

料的空气-乙炔焰，不必预先分离干扰物，用 La^{+3} 2000 微克/毫升作释放剂，抑制 Al^{+3} 、 PO_4^{-3} 、 Ca^{+} 的干扰，原子吸收法快速测定煤灰中 0.01—0.40% 的锶。

1969 年 Roos 与 Price⁽⁴⁾ 以含 La^{+3} 5000 微克/毫升的喷雾液，测定了水泥中包括锶等十种元素。

我们研究了在空气-乙炔焰中，26 种阴、阳离子干扰情况，以及针对卤水用氯化钠 (Na^{+} 500 微克/毫升) 作电离阻止剂，氯化镧 (La^{+3} 3000 微克/毫升) 作释放剂，排除干扰的研究，确定了适用于卤水分析的三种