

NaCl 型油田水中 I⁻ 的离子选择电极法测定

陈玉锋^{1,2}, 杜秀月¹, 冉广芬¹

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 采用了 NaCl 溶液为离子强度调节剂(TISAB), 离子选择电极法测定 NaCl 型油田水中 I⁻ 离子的含量, 并对该方法进行了测定条件实验的研究。标准曲线在 $7.94 \times 10^{-6} \sim 1.00 \text{ mol/L}$ 范围内呈良好的线形关系, 相关系数 $R^2 = 0.9995$, 平均回收率为 98.9%, $\text{RSD}(n=6) = 1.0\%$, 实验结果表明, 该方法测定 NaCl 型油田水中的 I⁻ 简便、快速、准确。

关键词: 碘离子; 油田水; 离子选择电极法

中图分类号: O657.1 文献标识码: A 文章编号: 1008-858X(2007)02-0030-04

0 引言

碘的测定方法较多, 常量碘的测定有银量法、硫代硫酸钠法^[1], 微量碘的测定大多都采用分光光度法、铈—铈接触催化法^[1]、硫氰化铁比色法^[2]、碘—碘化钾—结晶紫多元络合物水相显色比色法^[3]、安培检测—离子色谱法^[4]。盐湖卤水中碘的分析方法常采用硫酸铈—亚砷酸盐氧化还原催化法测定, 该方法测定范围较窄 I⁻ ($0 \sim 0.1 \mu\text{g/mL}$), 条件严格, 操作烦琐。苏景富等人^[5]采用离子选择电极法测定了 NaHCO₃ 型水体中的碘, 本文在其研究的基础上, 采用 NaCl 溶液为离子强度调节剂(TISAB), 很好地解决了 NaCl 型油田水中 NaCl 浓度较大影响测定的问题。离子选择电极法测定碘, 设备要求简单、测定范围宽、操作方便、快捷。该方法标准曲线在 $7.94 \times 10^{-6} \sim 1.00 \text{ mol/L}$ 范围内呈良好的线形关系, 相关系数 $R^2 = 0.9993$, 平均回收率为 98.86%, $\text{RSD}(n=6) = 1.04\%$ 。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

KI 标准溶液: 准确称取 100 ~ 105 °C 烘至恒重的 KI(GR) 0.1308 g 加入少量去离子水溶解, 转入 1 000 mL 容量瓶中, 用水定容摇匀, 此溶液含 I⁻ 100 $\mu\text{g/mL}$, 1 mol/L KI 溶液配制方法同上; 离子强度调节剂(TISAB): 准确称取 23.4 g NaCl(GR) 溶于去离子水中, 定容至 200 mL。仪器为 pI-1 型碘离子选择电极(上海雷磁仪器厂); 217 型双盐桥(内盐桥饱和 KCl 溶液, 外盐桥充入 0.1 mol/L NaCl 溶液(TISAB) 参比电极(上海雷磁仪器厂); ORION RESEARCH MICRO-PROCESSOR IONALYZER/901 型离子计(美国); pH-3 型酸度计(上海第二分析仪器厂)。

1.2 实验方法

移取碘含量在 50 ~ 250 μg 之间的待测液于 100 mL 容量瓶中, 加入 2 mL 离子强度调节剂(TISAB), 用去离子水定容, 摇匀。转移至 100 mL 烧杯中, 可以组成如下电池: I⁻ ISE/待测溶液/SCE, 在室温磁力搅拌下(一般 3 ~ 7 分钟)读取稳定电位值。测定前将 pI-1 型碘离子选择电极在 $1.97 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ KI 溶液中浸

收稿日期: 2006-08-15; 修回日期: 2007-03-21
作者简介: 陈玉锋(1980-), 男, 中国科学院青海盐湖研究所分析化学专业硕士研究生。

泡 2 小时左右, 以活化碘电极, 然后用去离子水把电极电位洗至 +80 mv 左右, 测定时按浓度由低到高测量, 每次测量前后均要用去离子水把电极冲洗三次, 并用滤纸吸干上面的水。

2 结果和讨论

表 1 测量范围的选定

Table 1 The range of determination

$\lg [\text{I}^-]$	-5.40	-5.10	-4.93	-4.80	-4.71	-4.63	-3.30	-3.00	-2.00	-1.00	0
电位- E/mv	60.2	74.7	85.5	91.2	97.5	101.8	180.7	202.3	264.5	328.9	382.2

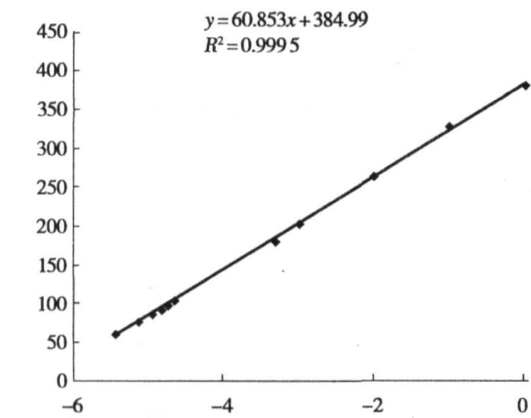


图 1 测量范围的选定
Fig. 1 The range of determination

从表 1、图 1 可知, I^- 含量在 $7.94 \times 10^{-6} \sim 1.00 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ 浓度范围内符合能斯特方程, 响应曲线良好, 其中相关系数 $R^2=0.9995$ 。

2.2 标准工作曲线的制作

取油田水原样液或稀释倍数较小的试样液, 采用离子选择电极法测定 I^- 含量, 试样中其它离子对测定干扰较大, 当稀释倍数大约在 40 倍时, 回收率在 94.67%~106.00%之间, 故本文选择 I^- 含量在 $3.94 \times 10^{-6} \sim 2.36 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 范围内测定, 结果见表 2、图 2。

2.1 测量范围的选定^[6-7]

在 100 mL 容量瓶中配制 $7.94 \times 10^{-6} \sim 1.00 \text{ mol/L}$ 范围内的标准 I^- 溶液, 方法同 1、2, 结果见表 1、图 1。

表 2 标准曲线的制作

Table 2 Rendering of the standard curve

$\lg [\text{I}^-]$	-5.40	-5.10	-4.93	-4.80	-4.63
电位- $E/(\text{mv})$	56.4	74.2	84.5	91.7	101.7

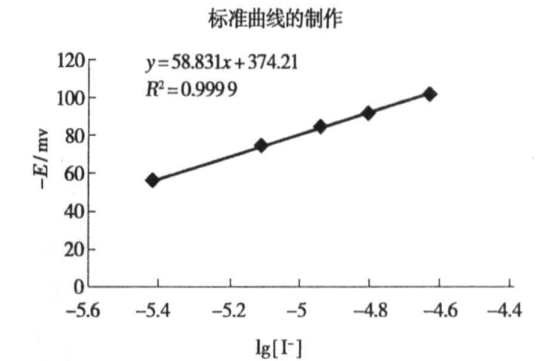


图 2 标准曲线
Fig. 2 The standard curve

从表 2、图 2 可知, 采用离子选择电极法测定 I^- 具有较好线性关系。

2.3 pH 对测定 I^- 的影响

用 0.1 mol/L HNO_3 和 0.1 mol/L NaOH 调节 pH 值, 按 2.2 实验方法分别测定不同 pH 下 $7.88 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的 I^- 标准溶液的电位值, 结果见表 3。

表 3 pH 对测定 I^- 的影响

Table 3 Effect of pH on determination of I^-

pH	2.11	3.03	4.07	5.97	6.89	9.02	9.41	9.59	9.69	10.30
- E/mv	80.8	74.4	70.9	74.6	74.5	74.1	74.6	74.6	74.1	73.4
回收率%	139.6	109.2	95.5	110.1	109.6	108.0	110.1	110.1	108.0	105.1

从表 3 可知, 当 pH 在 3.00 ~ 10.30 范围内, 回收率基本稳定, 当 $\text{pH} < 3$ 时, 氢离子响应影响 I^- 的电位, 使电位增大; 当 $\text{pH} > 10.30$ 时, 溶液中的 OH^- 与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等金属离子生成

沉淀, 干扰测定。
2.4 精密度实验
分别取同一样品 6 个, 测定方法同 2.2, 结果见表 4。

表 4 精密度实验结果
Table 4 Results of precision test

油田水编号	1	2	3	4	5	6
$-E/\text{mv}$	68.9	69.2	69.5	69.4	68.9	69.4
I^- 含量/(mg/L)	36.70	37.14	37.58	37.43	36.70	37.43
I^- 平均含量/(mg/L)	37.16 $\pm$ 0.39					
RSD/%	1.0					

从表 4 可知, 标准偏差 $\text{RSD} (n=6) = 1.0\%$, 表明采用此方法测定 NaCl 型油田水中 I^- 结果较稳定, 精密度较高。

2.5 加标回收率实验
取一定的试样液, 向试样液中加入一定的 I^- 标准溶液, 方法同 2.2, 结果见表 5。

表 5 加标回收率实验
Table 5 Results of standard recovery test

I^- 含量/ μg	I^- 加入量/ μg	I^- 测得量/ μg	回收率/%	平均回收率/%
95	50	146	102.0	98.9
95	100	193	98.0	
95	150	238	95.3	
98	50	151	106.0	
98	100	197	99.0	
97	100	194	97.0	
97	150	239	94.7	

由表 5 可知, 采用离子选择电极法测定 NaCl 型油田水中的 I^- , 平均回收率为 98.9%。

2.6 共存离子的干扰

NaCl 型油田水中一般都含有 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 Br^- 、 SO_4^{2-} 等离子。以相对误差在 10% 以内允许的共存离子浓度分别见表 6。

表 6 共存离子的干扰
Table 6 Interference of coexistent ions

干扰离子	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Br^-	SO_4^{2-}
允许浓度/(mol/L)	0.2	0.05	0.002	0.005	0.01

通过向标准溶液中加入与待测液中等量的 NaCl 以消除 Na^+ 、 Cl^- 的干扰。另外 S^{2-} 对离子选择电极法测定 I^- 的干扰比较严重, 试样中如含有微量 S^{2-} , 可通过采取加入适量的 Pb^{2+} 使 S^{2-} 生成 PbS 沉淀, 过滤除去。

2.7 与其它测定方法的比较

本方法与 NaNO_2 分光光度法^[8]、砷—铈接触催化法、测定结果比较见表 7。
由表 7 可知, 该方法与 NaNO_2 法测定结果比较一致, 由于砷—铈接触催化法测定范围较窄, 稀释倍数较大, 测定该试样时引起的误差较大。

表 7 测定结果的比较

Table 7 Comparison of the experimental results with different methods

方法编号	本法	NaNO ₂ 分光光度法	砷—铈接触催化法
测定值/(mg/L)	37. 16±0. 39	37. 60±0. 04	27. 64±6. 40

3 结 论

以 NaCl 为总离子强度调节缓冲液, 离子选择电极法测定 NaCl 型油田水中的 I^- , 标准曲线在 $7.94 \times 10^{-6} \sim 1.00$ mol/L 范围内呈良好的线性关系, 相关系数 $R^2=0.999\ 5$, 平均回收率为 98.9%, $RSD(n=6)=1.0\%$, 测定结果较为准确、可靠, 而且该方法设备要求简单, 操作方便、快速。

参考文献:

[1] 中国科学院青海盐湖研究所分析室. 卤水和盐的分析方

法[M]. 北京: 科学出版社, 1993. 66

[2] 池建新. 生活饮用水微量碘的测定—硫氰化铁比色法[J]. 中国地方医学杂志, 1990, 9(4): 234—235.
[3] 周坚勇. 碘—碘化钾—结晶紫多元络合物水相显色的研究及碘盐中碘的测定[J]. 光谱仪器与分析, 1991(1): 22—23.
[4] 柴成文, 等. 安培检测—离子色谱法测定乳品中的微量碘[J]. 色谱, 2001, 19(1): 94—96.
[5] 苏景富, 等. 离子选择电极法测定油田水中碘[J]. 油田化学, 1995, 12(3): 278—280.
[6] 黄德培, 等. 离子选择电极的原理和应用[M]. 新时代出版社, 1982. 341.
[7] 中南矿冶学院分析化学教研室. 化学分析手册[M]. 北京: 科学出版社. 1982. 549.
[8] 陈玉锋, 等. 吸光光度法测定卤水、油田水中微量碘的研究[J]. 盐湖研究, 2006, 14(2): 42—45.

Determination of I^- in NaCl-riched oilfield water
by Ion Selective Electrode Method

CHEN Yu-feng^{1, 2}, DU Xiu-yue¹, RAN Guang-fen¹

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;
2. Graduate school of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100039, China)

Abstract: In this paper, the ion selective electrode method was applied for determining I^- in NaCl-riched oil-field water with recommendation. A good linearity of the standard curve was observed in the range from 7.49×10^{-6} mol/L to 1.00 mol/L with correction coefficient of 0.9995. The mean recovery of the method is 98.8% with the RSD of 1.0%(n=6). The method is proven to be simple, rapid and exact for detemination of I^- in oilfield water.

Key words: Iodide ion; Oilfield water; Ion selective electrode method