

动力学分光光度法测定食用碘盐中碘酸根

王 勇, 倪永年*

南昌大学化学系, 江西 南昌 330047

摘 要 在存在氯化钠的硫酸介质中, 碘酸根与碘离子反应生成中间体三碘离子, 进而与淀粉反应生成蓝色络合物, 据此, 提出了动力学分光光度测定碘酸根的新方法。反应体系的 3 个特征峰 (291, 354 和 585 nm) 被用来优化实验条件。当反应时间为 180 s 时, 在最佳的实验条件下, 碘酸根在这 3 个特征峰下的线性范围分别为 0.1~1.2, 0.05~1.2 和 0.1~1.2 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 检测限分别为 0.047, 0.027 和 0.048 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。实验发现 354 nm 处测定的线性范围较宽且检测限最低, 该波长可被用于定量分析。该方法应用于食用碘盐中的碘酸根测定。

关键词 碘酸根; 动力学测定; 分光光度法; 中间体; 连串反应; 食用碘盐

中图分类号: O657.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2008)06-1387-03

引 言

碘酸根的分析方法有分光光度法^[1,2], 荧光光度法^[3], 极谱法^[4]和电位滴定法^[5]等。与这些热力学平衡法相比, 动力学分析法操作较为简单, 试剂用量较少, 选择性也较好^[6-9]。文章提出了动力学分光光度法定量测定碘酸根。其反应基于碘酸根、碘离子和淀粉之间在氯化钠-硫酸介质中的显色反应。该反应为连串反应, 首先碘酸根和碘离子反应生成三碘离子, 然后三碘离子再与淀粉反应生成碘-淀粉蓝色络合物。结合 3 个特征吸收峰(291, 354 和 585 nm)的吸光度优化了实验条件。结果发现, 反应时间为 180 s 时, 354 nm 处的线性范围较宽且检测限低。该方法应用于食用碘盐的碘酸根测定, 结果令人满意。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 8453 分光光度计(美国), SA-720 pH 计(Ori-on)。碘酸钾贮备溶液($10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$), 测定时按需要进行稀释, 碘化钾溶液($2 \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), 硫酸溶液($0.02 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 氯化钠溶液($0.75 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)和淀粉溶液(2%)。所用试剂均为分析纯, 水为二次蒸馏水。

1.2 实验步骤

用微量进样器准确移取一定量的碘酸钾贮备溶液于 1 cm 比色皿中, 依次加入 0.45 mL $0.02 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸, 0.3 mL 0.2% 的淀粉溶液, 0.4 mL $0.75 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氯化钠溶液和一定量的二次蒸馏水, 使比色皿中溶液总体积为 2.15 mL, 将比色皿置于光路中, 在搅拌状态下于 27 °C 中保温 1.5 min 后迅速加入 0.35 mL $2 \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 碘化钾溶液(总体积为 2.5 mL), 并开始计时, 仪器自动扣除空白并且在 291, 354 和 585 nm 下进行动力学扫描。扫描时间间隔为 1 s, 总反应时间为 180 s。采集扣除试剂空白后的测量数据, 用 MATLAB 程序对所记录的数据进行计算。

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱和动力学曲线

蓝色络合物、三碘离子和碘酸根的吸收光谱曲线见图 1。可以看到在反应过程中碘酸根有 3 个特征峰(291, 354 和 585 nm)。其中 291 和 354 nm 是反应产物蓝色络合物和中间体三碘离子的特征峰, 蓝色络合物还有 585 nm 的特征峰。采集 3 个特征峰在 180 s 时动力学曲线(图 2), 并用单纯形搜索法根据假一级动力学模型 $A = a_0(1 - \exp(-kt))$ 计算 291, 354 和 585 nm 处的速率常数, 分别为 0.055 4, 0.031 4 和 0.014 2。可以看到在 3 个特征峰处的动力学曲线有很大的差别。一般认为如果假一级反应实验中只有被监测的物质有吸收, 那么在有响应的波长范围内各波长处的动力学曲线

收稿日期: 2007-01-18, 修订日期: 2007-04-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(20562009), 中科院长春应化所电分析化学重点实验室项目(2004-3), 江西省自然科学基金项目(0620041)和长江学者及创新团队项目(IRT0540)资助

作者简介: 王 勇, 1984 年生, 南昌大学化学系硕士研究生 * 通讯联系人 e-mail: ynni@ncu.edu.cn

和速率常数应相同。这与本实验结果不符, 因而有理由认为反应中有中间体三碘离子生成且该反应为连串反应。同时, 从实验数据中发现在蓝色络合物的 585 nm 吸收峰处存在一个诱导期, 并且这个诱导期只有当 291 和 354 nm 处的吸光度分别达到 0.06 和 0.04 时才结束, 这一现象也能从图 2 看出。

2.2 硫酸和碘化钾浓度对吸光度的影响

本实验在 3 个特征峰处优化实验条件, 考察了硫酸和碘化钾浓度对反应的影响, 结果表明当硫酸浓度为 $3.6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 碘化钾浓度为 $22.6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 吸光度最大。

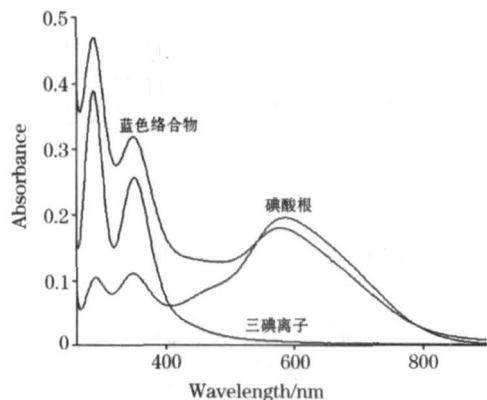


Fig 1 Spectra of blue complex, triiodide ion and iodate at $t = 180 \text{ s}$

The concentration of blue complex, triiodide ion, iodate, sulfuric acid, potassium iodide, starch and sodium chloride are 0.2, 0.1 and $0.2 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, $3.6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $22.6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 0.23%, 0.14 mol $\cdot \text{L}^{-1}$, respectively, $T = 27 \text{ }^\circ\text{C}$

2.3 淀粉和氯化钠浓度对吸光度的影响

实验中考察了 0.016% ~ 0.30% 的淀粉和 0 ~ 0.16 mol $\cdot \text{L}^{-1}$ 的氯化钠对吸光度的影响。结果表明, 随着淀粉浓度

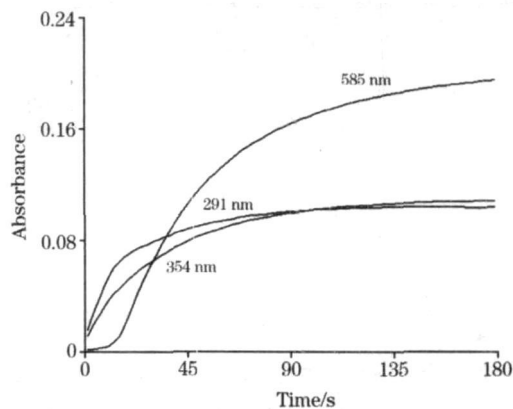


Fig 2 Kinetic curve of iodate at three peak wavelengths

Experimental conditions as in Fig 1

增加, 在 291 nm 处的吸光度缓慢减小, 而在 354 和 585 nm 处的吸光度快速增加; 而随着氯化钠浓度的增加, 在 291 和 354 nm 处吸光度缓慢减小, 而在 585 nm 处的吸光度快速增加。本文选择 0.23% 的淀粉和 0.14 mol $\cdot \text{L}^{-1}$ 的氯化钠作为反应最佳浓度。

2.4 温度对吸光度的影响

实验表明, 随着温度的增加, 在 291 和 354 nm 处的吸光度几乎没有什么变化, 而在 585 nm 处吸光度快速减少。考虑到 3 个波长下的灵敏度和实际操作, 室温 ($27 \text{ }^\circ\text{C}$) 被选为温度的最佳条件。

2.5 单组分线性范围及工作曲线

在实验选定的最佳条件下, 分别记录一系列不同浓度的碘酸根在 3 个特征峰下的动力学数据。在不同时刻, 3 个特征峰的回归方程参数见表 1。可以看出, 随着时间的增加, 碘酸根在 3 个特征峰处的检测限都有不同程度的减小, 当反应时间为 180 s 时检测限达最小, 分别为 0.047, 0.025 和 0.048 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。同时也可以看出不论在哪一个时刻, 354 nm 处的检测限都要比其他两个特征峰下的检测限小, 这可

Table 1 Comparison of recovery parameters for the determination of iodate at the three peak wavelengths and the different times

样品次数	线性范围 /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	工作曲线斜率 /($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)	工作曲线截距 / $\times 10^{-3}$	斜率标准偏差 / $\times 10^{-3}$	截距标准偏差 / $\times 10^{-3}$	检出限 /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	相关系数	
(1) 291 nm								
30 s	7	0.1~1.2	0.13	20	3.9	2.8	0.088	0.9979
80 s	7	0.1~1.2	0.20	19	3.2	2.3	0.048	0.9994
130 s	7	0.1~1.2	0.21	21	4.3	3.1	0.048	0.9990
180 s	7	0.1~1.2	0.22	18	3.4	2.4	0.047	0.9994
(2) 354 nm								
30 s	8	0.05~1.2	0.15	1.3	2.4	1.6	0.054	0.9993
80 s	8	0.05~1.2	0.25	-1.5	2.2	1.5	0.038	0.9998
130 s	8	0.05~1.2	0.26	0.79	2.9	2.0	0.038	0.9996
180 s	8	0.05~1.2	0.26	3.5	1.9	1.3	0.027	0.9998
(3) 585 nm								
30 s	7	0.1~1.2	0.30	-35	16	11	0.160	0.9934
80 s	7	0.1~1.2	0.49	-30	10	7.4	0.060	0.9989
130 s	7	0.1~1.2	0.53	-22	8.3	6.0	0.049	0.9994
180 s	7	0.1~1.2	0.55	-18	8.8	6.4	0.048	0.9994

能是由于在 354 nm 处所含中间体三碘离子和蓝色络合物的信息量最多。另外, 3 个特征峰下的线性范围分别为 0.1~1.2, 0.05~1.2 和 0.1~1.2 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。由于当反应时间为 180 s 时, 在 354 nm 处测定碘酸根的线性范围最宽且检测限最低, 所以这个波长可被用作碘酸根的定量分析。

2.6 干扰实验

当反应时间为 180 s 时, 在特征峰 354 nm 处用上述选择的最佳条件作碘酸根的干扰实验。实验结果表明, 碘酸根浓度为 0.5 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 相对误差不大于 $\pm 5\%$ 时, 下列共存离子不干扰测定(以 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 计): K^+ (500), Na^+ (500), SO_4^{2-} (500), CO_3^{2-} (500), $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (500), Cl^- (300), F^- (50),

Br^- (50), ClO_4^- (50), BrO_3^- (50), Mg^{2+} (10), Ca^{2+} (10), Zn^{2+} (5), Mn^{2+} (5), Cr^{3+} (5), Fe^{2+} (5), Cd^{2+} (5)。

2.7 食用碘盐中碘酸根的测定

准确称取市售食用碘盐 8 g, 用 2 次蒸馏水溶解后转移至 100 mL 容量瓶中, 并用 2 次蒸馏水稀释到刻度。移取一定量的此溶液按上面实验步骤进行测定, 并用国标滴定法进行对照, 同时也进行加标回收实验, 结果见表 2。可以看到, 本实验方法测定值与滴定方法测定值无显著性差异, 且加标回收率为 100%。

Table 2 Determination of iodate in iodized salt samples at the peak wavelength of 354 nm and the reaction time of 180 s ($n=5$)^{*}

滴定法测定值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	本法测定值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	RSD/%	加标量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	加标样测定值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	回收率/%
33.35	34.41	3.18	93.74	128.15	100.0

* 江西盐业公司

参 考 文 献

- [1] ZHU Peixun, YANG Lixin, WU Yu(朱佩, 杨立新, 吴玉). Guangzhou Food Science and Technology(广州食品工业科技), 2003, 19(4): 85.
- [2] WU Xueliang, TU Jie(武学亮, 屠洁). Journal of China Pharmaceutical University(中国药科大学学报), 1995, 26(1): 27.
- [3] GAO Jiarou(高甲友). Metallurgical Analysis(冶金分析), 2003, 23(3): 38.
- [4] GAO Jiarou(高甲友). Physical Testing and Chemical Analysis-Part B: Chemical Analysis(理化检验 化学分册), 2004, 40(6): 349.
- [5] WEN Jun, MIAO Hong, WANG Xiarnjun(文君, 缪红, 王鲜俊). Chinese Journal of Health Laboratory Technology(中国卫生检验杂志), 2005, 15(6): 759.
- [6] Rubinson K A, Rubinson J F. Contemporary Instrumental Analysis. Britain: Pearson Education Press, 2003. 789.
- [7] TIAN Yiling, CHEN Guanhua, CUI Tong(田益玲, 陈冠华, 崔同). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(4): 617.
- [8] GUO Liangqia, LIN Xurong, XIE Zenghong, et al(郭良洽, 林旭聪, 谢增鸿, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(10): 1662.
- [9] NI Yongnian, QI Zhengbao(倪永年, 齐正保). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(7): 1364.

Kinetic Spectrophotometric Determination of Iodate in Iodized Salt Samples

WANG Yong, NI Yongnian^{*}

Department of Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330047, China

Abstract A kinetic spectrophotometric method for the determination of iodate based on consecutive reactions was proposed. The method was based on the kinetic process of the analytes which react with starch iodide in the presence of sodium chloride in sulfuric acid medium. It was found that the intermediate triiodide ion was produced in the consecutive reactions and the three peak wavelengths, 291, 354 and 585 nm, were obtained in the whole reaction process. And then the three peak wavelengths were chosen as the optimization conditions. In the reaction time of 180 s, the obtained linear calibration concentration ranges at the three peak wavelengths under the optimized conditions were 0.1~1.2, 0.05~1.2 and 0.1~1.2 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, respectively, and the detection limits were 0.047, 0.027 and 0.048 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, respectively. As there were the widest linear range and the lowest detection limit at the peak wavelength 354 nm, the wavelength was chosen for the quantitative analysis of iodate. At the same time, the method was successfully applied to the determination of iodate in iodized salt samples.

Keywords Iodate; Kinetic determination; Spectrophotometry; Intermediate; Consecutive reaction; Iodized salt

* Corresponding author

(Received Jan. 18, 2007; accepted Apr. 22, 2007)