

阻抑动力学分光光度法测定痕量碘

严小平 李成平 李立

(浙江树人大学生物与环境工程学院 杭州市拱墅区树人路 8 号 310015)

摘 要 研究了在稀磷酸介质中, 痕量碘离子对亚硝酸根催化溴酸钾氧化甲基红的阻抑作用, 建立了测定痕量碘离子的阻抑动力学光度分析的新方法。测定碘离子的线性范围为 $0\text{--}35\mu\text{g}/50\text{mL}$, 检出限为 $7.5 \times 10^{-9}\text{g}/\text{mL}$ 。已用于食品中痕量碘的测定, 结果满意。

关键词 碘, 动力学分析, 阻抑反应, 甲基红。

中图分类号: O657.32

文献标识码: B

文章编号: 1004-8138(2009)02-0186-04

1 引言

甲基红是一种重要的显色剂和氧化还原指示剂, 在分析化学上已被广泛应用^[1,2], 但在动力学分析中用作指示剂的报道不多^[3,4], 用于碘的测定还未见报道。本文研究发现, 在稀磷酸介质中, 痕量碘离子对亚硝酸根催化溴酸钾氧化甲基红的褪色反应有显著的阻抑作用, 据此建立了阻抑动力学分光光度法测定痕量碘的新方法。方法简便快速, 体系稳定, 选择性和重现性好, 已用于食品中微量碘的测定, 结果满意。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

6010 型紫外可见分光光度计(安捷伦科技上海公司);

CS501 型超级恒温器(重庆试验设备厂)。

甲基红溶液: 称取 0.0808g 甲基红溶于少量乙醇中, 用水稀至 1L, 浓度为 $3.0 \times 10^{-4}\text{mol/L}$;

NO_2^- 标准溶液: 用亚硝酸钠按常规配成 $1.0\text{mg}/\text{mL}$ 的贮备液, 避光冷存在棕色瓶中, 用时再稀释为 $0.50\mu\text{g}/\text{mL}$, 现配现用;

碘标准溶液: 用 KI 按常规配成碘质量浓度为 $1.0\text{mg}/\text{mL}$ 的贮备液, 避光保存在棕色瓶中, 工作溶液为 $5.0\mu\text{g}/\text{mL}$;

KBiO_3 溶液: 0.05mol/L ; H_3PO_4 溶液: 2.0mol/L ; NaAc 溶液: 0.5mol/L 。

所用试剂均为分析纯, 实验用水为二次蒸馏水。

2.2 试验方法

在 2 支 50mL 比色管中, 分别加水约 5mL、 H_3PO_4 溶液 2mL、 $0.50\mu\text{g}/\text{mL}$ NO_2^- 溶液 10mL, 向其中一支比色管中加入 $5.0\mu\text{g}/\text{mL}$ 碘标准溶液 10mL, 另一支作试剂空白。放置片刻, 再分别加入

联系人, 电话: (0571)88297103; 手机: (0)13093737953; E-mail: yanxp001@163.com

作者简介: 严小平(1967—), 男, 浙江省宁海县人, 高级实验师, 从事分析化学教学研究和实验室管理工作。

收稿日期: 2008-09-25; 接受日期: 2008-10-11

KBiO_3 溶液 20mL, 甲基红溶液 1mL、用水定容至 50mL, 摇匀, 在室温下放置 5min, 各加 NaAc 溶液 1mL 中止反应, 以蒸馏水作参比, 用 1cm 比色皿在 586nm 处分别测量阻抑体系和催化体系溶液的吸光度 A 及 A_0 , 计算 $\Delta A = A - A_0$ 。

3 结果与讨论

3.1 吸收光谱

按实验方法, 测得催化反应体系和阻抑反应体系的吸收光谱曲线, 见图 1。

从图中可以看出, 两体系的吸收光谱形状基本相似, 最大吸收波长均为 586nm。故本文选用 586nm 为测量波长。

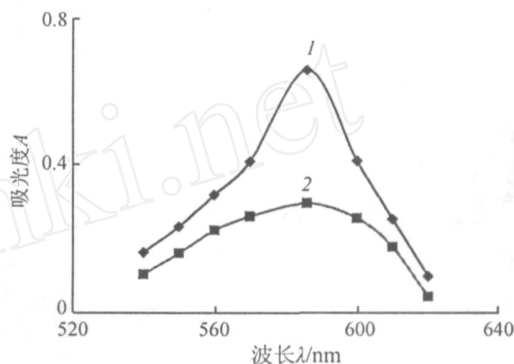


图1 吸收光谱

1——阻抑反应体系; 2——催化反应体系。

3.2 反应介质的选择及其用量的影响

甲基红在酸性条件下可被 NO_2^- 催化 KBiO_3 氧化而褪色, 碘离子有明显的阻抑作用。实验了不同浓度的 H_2SO_4 , H_3PO_4 和 HCl 对催化反应速度和阻抑反应速度的影响。实验结果表明, 在 HCl 介质中, 催化作用和阻抑作用都较小, 在 H_2SO_4 介质中, 催化作用较强, 但阻抑作用小于 H_3PO_4 介质, 而在 H_3PO_4 介质中, 虽然催化作用不如 H_2SO_4 介质, 但阻抑反应速度高于 H_2SO_4 介质, 即在 H_3PO_4 介质中, ΔA 最大, 故本体系在 H_3PO_4 介质中进行, 当 2.0mol/L H_3PO_4 溶液用量为 2.0mL 时, ΔA 最大, 故本实验选用 H_3PO_4 用量为 2.0mL。

3.3 甲基红溶液用量的影响

按实验方法, 改变甲基红溶液的用量进行实验。结果表明, 甲基红溶液用量在 0.60—1.20mL 之间, ΔA 最大且基本不变, 故本实验选用浓度为 $3.0 \times 10^{-4}\text{mol/L}$ 甲基红的用量为 1.0mL。

3.4 KBiO_3 溶液用量的影响

按实验方法, 改变 KBiO_3 溶液的用量进行实验。结果表明, 0.05mol/L 的 KBiO_3 溶液用量在 2.0mL 时, ΔA 最大, 故本实验选用 0.05mol/L 的 KBiO_3 溶液用量为 2.0mL。

3.5 NO_2^- 用量的影响

按实验方法, 改变 NO_2^- 用量进行试验, 结果表明, 随着 NO_2^- 用量的增加, A 及 A_0 均降低, ΔA 增大, 线性范围也随之加大; 当 NO_2^- 用量在 2.50—5.00 μg 之间, ΔA 变化较小。为使测定有较宽的线性范围, 本实验选用 NO_2^- 用量为 5.00 μg 。

3.6 NaAc 用量的影响

催化反应和阻抑反应在酸性条件下有较快的反应速度, 酸度降低, 催化反应和阻抑反应速度均降低, 直到完全停止。因此, 可用改变溶液酸度的办法终止反应。实验结果表明, 加入 0.5mol/L 乙酸钠溶液 1.0mL, 催化反应和阻抑反应即可停止, 且在 30min 内 ΔA 不变。

3.7 反应温度的影响

按实验方法, 改变温度进行实验。结果表明, 温度低于 10 $^{\circ}\text{C}$, 催化反应较慢, ΔA 较小; 温度高于 30 $^{\circ}\text{C}$, 催化反应和阻抑反应的速度均加快, 但精密度较差; 在 18—25 $^{\circ}\text{C}$ 时 ΔA 值最大, 且精密度高。

故本实验在室温下进行, 条件实验温度为 22 。

3 8 反应时间的影响

在室温下改变不同的反应时间进行实验。实验结果表明, ΔA 随反应时间的增加而加快, 在 3—7min 内, ΔA 增加很快, 7min 后, ΔA 增加缓慢且稳定, 故本实验选择反应时间为 5min。

3 9 校准曲线及检出限

在最佳条件下改变碘离子量进行测定。结果表明, 碘离子量在 0—35 $\mu\text{g}/50\text{mL}$ 范围内, ΔA 与碘离子浓度呈良好的线性关系, 其回归方程为:

$$\Delta A = 0.005 + 1.024 \times C (\mu\text{g}/\text{mL}), r = 0.9989, C \text{ 为碘离子浓度 } (\mu\text{g}/\text{mL}).$$

按实验方法对空白进行 11 次测定, 求得标准偏差为 0.25%, 根据 $3s_b/K$ 可算出本法的检出限为 $7.5 \times 10^{-9} \text{g}/\text{mL}$ 。

3 10 共存离子的影响

按实验方法, 考察了常见离子对测定的影响, 对 50mL 溶液中含 15 μg 碘离子的测定, 相对误差在 $\pm 5\%$ 以内, 允许 500 倍以上的 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 、 F^- 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 CO_3^{2-} (未做最高限); 400 倍的 Zn^{2+} ; 50 倍的 Cd^{2+} ; 10 倍的 Cu^{2+} ; 5 倍的 Pb^{2+} ; 2 倍的 Br^- ; 1 倍的 Fe^{3+} 、 Pd^{2+} 对测定无影响。

4 样品分析

参照文献[5], 取海带洗净, 烘干, 粉碎, 称取 1.0000g 用 2mol/L KOH 溶液 10mL 浸泡数小时, 小心蒸干, 300 灰化 2h, 650 灼烧 2h, 使样品变为灰白色, 冷却后用少许热水溶解, 转入小烧杯中, 用 2mol/L HCl 中和至中性, 滤入 50mL 容量瓶中定容。取适量溶液按实验方法测定, 结果见表 1。

碘盐中的碘是以碘酸钾形式存在的^[6], 经转化可以用本法直接测定。准确称取 10.0000g 食盐于小烧杯中, 用适量水溶解后, 用 1mol/L HAc 调 pH = 4, 加 0.1mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.1mL, 并加热煮沸几分钟, 定容于 100mL 容量瓶中。移取 10.00mL 试液于 50mL 比色管中, 以下按实验方法操作测定碘的含量(为消除样品中大量氯化钠的影响, 可在制作校准曲线时加入 5.00mL 100g/L NaCl 溶液), 分析结果见表 1。

表 1 样品中碘的分析结果

(n = 6)

样品	原含量($\mu\text{g}/\text{g}$)		加入量($\mu\text{g}/\text{g}$)		测得量($\mu\text{g}/\text{g}$)		回收率(%)		RSD (%)
海带	81.21	83.22	50.00	50.00	132.55	133.07	102.6	99.7	1.4
	85.13	84.51	50.00	50.00	134.32	134.49	98.4	100.0	
	82.36	83.45	50.00	50.00	132.57	133.07	100.4	99.2	
强化碘盐	33.63	34.51	50.00	50.00	84.30	84.06	101.3	99.1	2.2
	33.25	35.11	50.00	50.00	82.10	85.22	97.7	100.3	
	34.92	33.82	50.00	50.00	85.42	83.29	101.0	98.9	

参考文献

- [1] 张孙玮, 汤福隆, 张秦. 现代化学试剂手册(第二分册)[M]. 北京: 化学工业出版社, 1993. 207.
- [2] 曾云鄂, 张华山, 陈震华. 现代化学试剂手册(第四分册)[M]. 北京: 化学工业出版社, 1989. 421.
- [3] 韩长秀, 王爱香. 阻抑动力学光度法测定痕量邻二硝基苯[J]. 环境工程, 2005, 23(5): 61—64.
- [4] 侯振雨, 张玉泉, 王有臣. 氯酸钾-甲基红体系动力学光度法测定甲醛[J]. 广东微量元素科学, 2004, 11(9): 53—56.
- [5] 张爱梅, 王术皓, 崔慧. 阻抑动力学分光光度及荧光光度法测定微量碘[J]. 分析化学, 2001, 29(10): 1160.
- [6] 中华人民共和国国务院令. 食盐加碘消除碘缺乏危害管理条例[Z]. 北京: 人民卫生出版社, 1994.

Determination of Trace Amounts of Iodine by Inhibition Kinetic Spectrophotometry

YAN Xiao-Ping LI Cheng-Ping LI Li

(Biology & Environment Engineering College, Zhejiang Shuren University, Hangzhou 310015, P. R. China)

Abstract A kinetic spectrophotometric method for determination of trace amounts of iodine was developed. The method was based on the inhibition effect of iodine on the nitrite catalyzed oxidation of methyl red by potassium bromate catalyzed by nitrite in dilute phosphoric acid medium. The linear range is in the range of 0—35 $\mu\text{g}/50\text{mL}$ with a detection limit of $7.5 \times 10^{-9} \text{g/mL}$. The method was used for the determination of trace amounts of iodine in food samples with satisfactory results.

Key words Iodine, Kinetic Analysis, Inhibitory Reaction, Methyl Red

穷酸的西南联大与 3 位诺贝尔奖得主 ——真正意义上的世界一流大学

西南联大的历史, 前后不过 8 年半(1937 年 9 月至 1946 年 5 月)。当年的物质条件可够穷酸的: 学生宿舍无一砖一瓦, 全是夯黄土为墙, 堆茅草为顶, 窗户没有一块玻璃, 仅有几根树枝聊以象征。绝大多数师生经常是食不果腹, 衣不蔽体, 不时还要在敌机轰炸下逃生。在校学生不超过 2000。可是当年的西南联大, 在三不管的地方, 坚守大学理想, 主张“教授是大学的灵魂”, 实行“不妄用一钱, 不妄用一人”; 教师为爱国而教, 学生为救国而学, 吃红薯干, 点桐油灯, 以苦为乐, 励精图治, 弦歌不辍, 为人师表, 一身正气, 人格独立, 不党不官, 沉潜专注, 甘于寂寞。因此, 培养出 3 位诺贝尔奖得主——杨振宁和李政道, 另一位则是朱棣文(其父朱汝瑾是联大助教, 其姑朱汝华是教授——曾昭抡的得意门生)。西南联大堪称真正意义上的世界一流大学。

西南联大身后的三校(北大、清华和南开), 当今在校学生总数当在 60000—70000 之间, 相当于当年的 30 多倍, 三校校园内高楼大厦林立, 与当年西南联大的茅屋草舍相比, 真是天壤之别。所耗费的资金当在西南联大的数百倍以上。三校的年寿, 从 1950 年算起, 已有 59 年, 若从改革开放算起, 亦有 30 年, 为当年西南联大寿命的 4 倍至 5 倍。以人力、财力和时间来看, 都是当年西南联大无法望其项背的。以如此优越的条件和实力, 却又无 1 人获得诺贝尔奖, 其故安在!?

清华大学 1 位教授在美国访问时发现, 世界一流的哈佛大学大门, 却是十分古旧简朴的: 拱型的门洞是用红砖砌的, 中间是铁制的大门, 门框上面是三角形的尖顶。两边的围墙也是红砖砌的, 中间是陈旧的铁制护栏。但是而今中国学校的大门, 甭说大学, 就是一所重点中学的校门, 也比哈佛大学的壮观。在一些国人看来, 似乎要成为世界一流大学, 一流中学就在于校门以及办公大楼的气派和壮观!?

我国是世界最大的发展中国家(最大的穷国), 美国是世界最大的发达国家(最大的富国)。这位清华大学教授还看到在这世界最大的富国中, 名牌大学的办公大楼和办公家俱仍是简朴的: 楼房大多是 3 层的, 上个世纪的转盘电话和用过多年的木制家俱还在使用。而在这个世界最大的穷国中的某些名牌大学, 转盘电话和古朴的木制家俱早已(淘汰)不见踪影! 仿佛这些“过时”的东西, 与名牌大学的“身份”太不相称了吧!。

清华大学前校长梅贻琦说过: “大学者, 非谓有大楼之谓也, 有大师之谓也”。靠浮华的“形象工程”能建成世界一流名牌大学吗?

(本刊摘编自《随笔》杂志 2008 年第 2 期何兆武《关于诺贝尔奖情节》等文)