

离子选择性电极在海带碘含量测定中的应用*

刘镜恪

(中国科学院海洋研究所)

目前,国内测定海带或海带浸液的碘含量都是采用经典化学分析法。用这种方法测定海带的碘含量,已有八十年的历史。它需要经过烘干、灰化、滴定等步骤。测定过程较为复杂,不能适应日益发展的生产和工作的需要。有关使用离子选择性电极测定海带碘含量的文章,尚没有见过报道。我们应用离子选择性电极中的标准添加法对海带灰化滤液和海带浸液的碘含量进行测定,取得了较好的效果。

一、仪器和试剂

pHS-2型酸度计(上海第二分析仪器厂出品)

碘离子选择性电极(上海第二分析仪器厂出品)

232型饱和甘汞电极(上海电光器件厂出品)

磁力加热搅拌器

碘化钾

硝酸钾

亚硫酸钠

所用试剂均为分析纯,并用去离子水配制。

二、方法原理

碘电极作为测量电极接酸度计负极,甘汞电极作为参比电极接酸度计正极。两电极同时浸入被测溶液中,打开电磁搅拌器,碘电极对碘离子产生有选择性的响应。根据能斯特(Nernst)电位-活度关系,两电极在酸度计上的电位差:

$$E_{测} = E_c - E_{I^-}$$

$$= E_0 + \frac{2.303RT}{zF} \log a_{I^-} \quad (1)$$

式中 $E_{测}$ ——酸度计上的测定值

E_c ——饱和甘汞电极电位

E_{I^-} ——碘电极电位

E_0 ——常数项

R ——气体常数

T ——绝对温度

F ——法拉第常数

z ——离子电荷数

a_{I^-} ——被测液碘离子活度

对一价碘离子来说,在15°C时,(1)式简化为:

$$E_{测} = E_0 + 57.16 \log a_{I^-} \quad (2)$$

在实际应用中,我们可采用“恒活度系数法”,即在被测试样中,保持足够浓度并恒定的电解质的情况下,(1)式可以变为:

$$E_{测} = E'_0 + \frac{2.303RT}{zF} \log C_{I^-} \quad (3)$$

式中 C_{I^-} ——被测液碘离子浓度

E'_0 ——常数项

三、电极性能鉴定

1. 校正曲线斜率

根据以上15°C时的简化式(2),碘离子活度(或浓度)相差10倍时,对应电位应相差57.16毫伏。多次测定表明,曲线斜率为56—

* 承蒙山东海洋学院赵鸿本老师、中国科学院海洋所顾宏堪等同志的热情指导和帮助,谨此致谢。

58毫伏，曲线的线性关系良好。

2. 有关成份的影响

根据海带浸液的实际情况，在测定中对硫酸钾、硫酸钠、氯化钠、溴化钠、硫化钠、褐藻酸钠和甘露醇的影响进行了观察，结果列于表1。

从表1可看出，硫离子对电位测定有严重干扰，但其浓度小于 10^{-3} 克离子浓度时，无明显干扰。其它成份均无明显干扰。海带浸液在加浓盐酸煮沸时，对醋酸铅试纸呈微淡黄色反应，说明可能有微量硫离子存在，但以N,N-对氨基二乙基苯胺比色法进行定量测定未获成功。我们认为，通过适当稀释被测液，降低被测液中可能有的微量硫离子的浓度以减小其对测定的干扰，这样在测定时干扰可忽略不计。

3. pH值、温度对测定的影响

以10%稀硫酸和10%氢氧化钠溶液调节标准液的pH值，结果表明电极在pH值为0—14的范围内均可应用，但pH值为1—2时，测定结果稍偏低。

温度对测定电位有一定影响， $E_{测}$ 随温度升高而数值下降。按能斯特方程计算，25°C时斜率为59.16，温度每加减5°C，斜率加减1。因此，应当控制被测液温度。

4. 响应时间

电极的响应时间就是电极在与被测液接触后达到平衡，即电位达到稳定所需要的时间。被测液碘离子浓度越高，响应时间越短，碘离子浓度为 1.00×10^{-2} 克离子/升时，约在两分钟以内；碘离子浓度越低，响应时间越长，碘离子浓度为 1.00×10^{-6} 克离子/升时，约用10—15分钟。

表1 有关成份的影响

Cr^- (克离子/升)	加入成份	加入量 (毫克/升)	$E_{测}$ (毫伏)	Cr^- (克离子/升)	加入成份	加入量 (毫克/升)	$E_{测}$ (毫伏)
1.00×10^{-2}	硫酸钾	0	261	1.00×10^{-4}	硫酸钾	0	147
		348	261			348	147
		3,828	261			3,828	147
		38,628	259			38,628	145
	硫酸钠	0	261		硫酸钠	0	147
		284	261			284	147
		3,124	260			3,124	146
		31,524	258			31,524	145
	氯化钠	0	261		氯化钠	0	147
		117	261			117	147
		1,287	261			1,287	147
		12,987	259			12,987	145
	溴化钠	0	261		溴化钠	0	147
		202	261			202	147
		1,222	259			1,222	145
		11,422	259			11,422	145
	硫化钠	0	261		硫化钠	0	147
		11	261			11	147
		110	263			110	149
		1,210	273			1,210	191
	褐藻酸钠	12,210	320		12,210	269	
		0	261		褐藻酸钠	0	147
		1,000	261			1,000	147
	11,000	261	10,000			147	
甘露醇	0	261	甘露醇	0	147		
	1,000	261		1,000	147		
	11,000	261		10,000	147		

四、操作程序

1. 校正曲线的绘制

取碘化钾试剂在 100°C 烘箱中放置一小时左右, 取出后放入干燥器, 准确称取 16.60 克溶于 1,000 毫升容量瓶中, 稀释至刻度, 即配成碘离子浓度为 1.00×10^{-1} 克离子/升的标准液。然后以分步稀释法逐次配成 C_{I^-} —— 11.00×10^{-2} 克离子/升、硝酸钾——0.2 克分子浓度、亚硫酸钠——0.01 克分子浓度至 C_{I^-} —— 1.00×10^{-7} 克离子/升、硝酸钾——0.2 克分子浓度、亚硫酸钠——0.01 克分子浓度的标准被测液。加入硝酸钾是为了使标准被测液总离子强度保持一个常数; 为了防止碘离子被氧化, 加入亚硫酸钠。如用硫酸钾代替硝酸钾亦可。

新使用或长期不用的碘电极在使用前应放在去离子水中浸泡活化二十四小时。酸度计予热半小时以上调零点, 饱和甘汞电极接酸度计的正极, 碘电极接酸度计的负极, 两电极同时浸入被测液, 打开电磁搅拌器, 搅拌速度保持一致, 按读数按钮, 待指针稳定后准确读出电位, 充分洗涤电极, 从稀到浓逐个测定标准被测液, 取 $E_{测}$ 对 $\log C_{I^-}$ 在单对数纸或标准方

格纸上作出校正曲线, 见图 1、2。

2. 海带浸泡液等的测定

取 100 毫升容量瓶加入 50 毫升海带浸液(或海带灰化后的滤液), 10 毫升 0.1 克分子浓度的亚硫酸钠, 10 毫升 2 克分子浓度的硝酸钾后稀释至刻度。准确吸取 50 毫升测电位 E_1 , 然后准确加入 0.5 毫升 (C_{I^-} —— 1.00×10^{-1} 克离子/升、亚硫酸钠——0.01 克分子浓度、硝酸钾——0.2 克分子浓度) 的标准被测液后测电位 E_2 。由能斯特方程导出:

$$C_{I^-} = C_{\Delta} (10^{\Delta E/S} - 1)^{-1} = \frac{C_S V_S}{V_{I^-}} \cdot (10^{\Delta E/S} - 1)^{-1} \quad (4)$$

式中 C_{Δ} ——浓度的变化

C_S ——标准被测液碘离子浓度

V_S ——标准被测液体积

ΔE —— $E_2 - E_1$

S ——能斯特斜率

$$\frac{C_S V_S}{V_{I^-}} = \frac{0.1 \times 0.5}{50} = 10^{-3} \text{ 克离子/升}$$

15°C 时 $\Delta E = 1-40$ 毫伏时, C_{I^-}/C_{Δ} 即 $(10^{\Delta E/S} - 1)^{-1}$ 的计算结果可列表, 因此 C_{I^-} 很易得出。

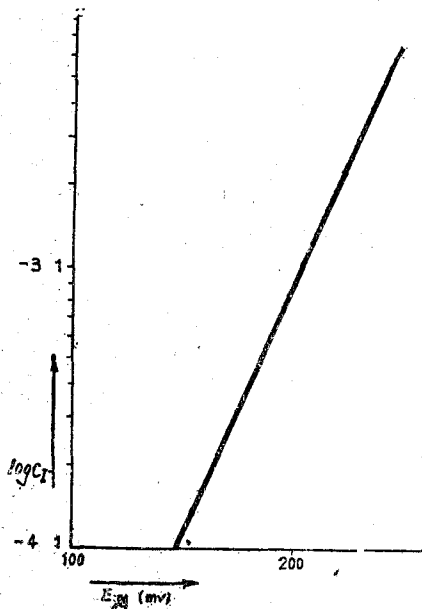


图1 $E_{测}/\log C_{I^-}$ 校正曲线 ($t=15^{\circ}\text{C}$)

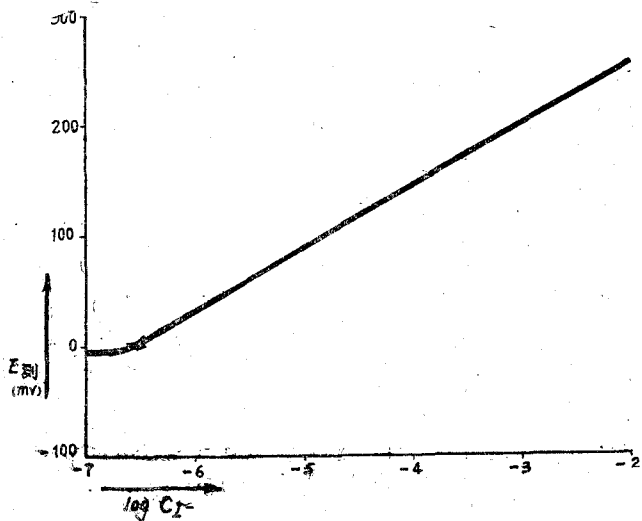


图2 $E_{测}/\log C_{I^-}$ 校正曲线 ($t=15^{\circ}\text{C}$)

五、经典化学分析法与 电极法测定结果的比较

用经典化学分析法和电极法对海带浸液中

的碘含量以及海带灰化滤液的碘含量进行了比较测定，结果见表2和表3。经典化学分析法以亚硝酸钠-尿素法测定，电极法以上述标准添加法测定。

表2 海带浸液碘含量测定

浸液编号	经典化学分析法			电 极 法			两法误差 (%)
	结 果	平均值	最大误差(%)	结 果	平均值	最大误差(%)	
1	122.5	123.2	2	122.4	123.5	3	0
	124.5			127.0			
	125.0			119.5			
	120.6			125.0			
	168.5			172.0			
2	167.5	167.8	1	170.0	170.6	1	1.6
	169.0			170.1			
	166.0			170.5			
	337.0			345.0			
	340.5			346.0			
3	337.0	337.8	1	346.0	344.3	1	1.1
	336.5			340.0			
	90.50			90.80			
	90.50			94.00			
	90.00			91.00			
4	91.00	90.50	0.5	93.00	92.20	2	1.8
	170.5			181.8			
	170.0			170.5			
	171.0			180.0			
	169.5			170.0			
5		170.3	0.5		175.6	3	3.1

表3 海带灰化滤液碘含量测定

滤液编号	经典化学分析法			电 极 法			两法误差 (%)
	结 果	平均值	最大误差(%)	结 果	平均值	最大误差(%)	
1	199.0	199.8	1.5	202.0	203.1	1	1.6
	203.0			201.0			
	200.0			205.5			
	197.0			204.0			
	211.0			215.0			
2	208.0	209.9	1	220.0	215.8	3	2.8
	211.0			219.0			
	209.5			209.0			
	205.5			209.0			
	202.5			209.0			
3	203.0	203.5	1	203.5	206.9	2	1.7
	203.0			206.0			
	178.9			179.0			
	176.5			182.0			
	178.0			183.0			
4	175.0	177.1	1	182.5	181.6	1.4	2.5
	196.0			199.0			
	199.0			201.0			
	196.5			200.0			
	194.0			207.0			
5		196.4	1.3		201.8	2.6	2.7

六、问题与结论

1. 问题

从表 2、表 3 可以看出, 经典化学分析法本身最大误差为 0.5—2%, 电极法本身最大误差为 1—3%, 电极法与经典化学分析法误差为 0—3%。在个别情况下, 由于操作不慎, 电极法与经典化学分析法误差可高达 7—8%。碘电极对同一被测液的测定电位常常差 1 毫伏左右, 这样就使测定结果出现误差。

电极、酸度计的质量高低是造成实验误差大小的重要因素, 如有条件应选择较好的电极、酸度计进行实验。

操作过程中, 温度控制不好, 电磁搅拌速度不一, 读数不准确都会造成误差。特别要注意在测定了高浓度被测液后, 电极、烧杯必需充分洗涤后, 才能测低浓度的被测液。如有条件更换一支新电极则更好。

有些电极的实际斜率与理论斜率有一定误差, 计算时应按实际斜率。所加入的 0.5 毫升

标准被测液的碘离子浓度最好是海带浸液或灰化滤液碘离子浓度的 100 倍左右, 在计算时 0.5 毫升的体积可以忽略不计。

以适当的倍数稀释海带浸液或灰化滤液, 可以降低干扰成份的影响, 提高测定的准确度。

海带中的碘以无机碘和有机碘两种形式存在, 高温焙烧使海带中的有机碘转化为无机碘, 但浸泡不能达到以上的效果。我们以优选法中双因素循环寻优的方法, 对在不同浸泡条件下风干海带碘的浸出测得率进行了多次实验, 结果表明, 如果所加水的重量为风干海带的 18 倍, 浸泡 15 分钟时浸出测得率最高。

2. 结论

通过以上实验证明, 应用离子选择性电极测定海带碘含量, 设备简单, 测定迅速, 测定的结果和经典法基本一致, 这给海带养殖单位及研究部门初选高碘海带, 对海洋化工厂测定海带浸液的碘含量都是很适用的。而且, 随着电极、酸度计质量的提高和操作技术的完善, 准确度必将进一步提高。

(上接第 16 页)

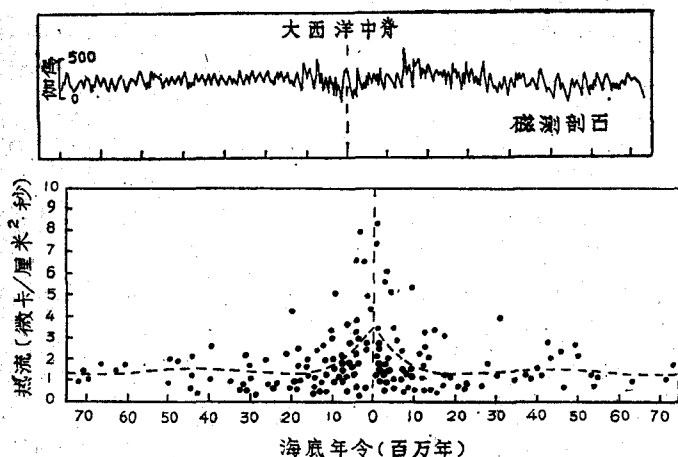


图 5 大西洋中脊的热流、地磁与海底地壳年龄的关系

海沟是两个冷的板块相碰撞下插俯冲的消亡带。那里有强烈的地震。在海沟向陆一侧常伴有岛弧、火山和中酸性的熔岩。两个板块相碰时, 在海洋的一侧, 压力大, 岩石的导热率低, 板块向下移动使等温面同时下降, 因而在海沟内

很窄的地带出现低热流带。板块下冲, 与上板块摩擦产生发热过程, 在边缘海出现高热流带。

板块构造学说比较多的解释了现今海底地壳热流的一些现象, 但还是有很多争论的, 如对上地幔的热状态; 洋中脊斜坡带的低热流; 边缘海的高热流值等问题的解释还是很不够的。把地壳运动的原动力归结为是地幔与地壳物质的热对流, 似乎是有些过于夸大了。目前国外对海底地壳热流的调查投入巨大的力量,

深入到世界各大洋, 海底地壳热流的调查仪器已为海洋调查船的常备仪器了。显然板块构造学说的发展和完善也有待地壳热流、地震、地磁、重力等海洋地球物理学及海洋地质学的深入调查研究。