

海水及天然水中微量碘离子快速测定法的研究*

崔仙舟 王中柱

(青岛海洋大学化学系, 青岛 266003)

提 要 研究用气相色谱测定海水及天然水中微量碘离子含量的快速分析方法, 确定了最佳条件。水样经酸化后, 用 $K_2Cr_2O_7$ 将碘离子氧化成碘, 再与丁酮反应约 10min, 生成碘代丁酮, 用环己烷萃取后, 用气相色谱仪的电子捕获检测器测定其含量。于 1991 年 6 月, 用此法测定青岛胶州湾沿岸海水及某些河口水样, 证明该方法简便、快速。

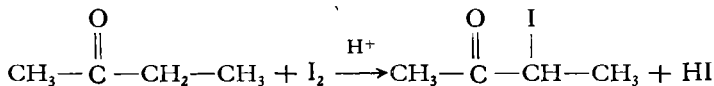
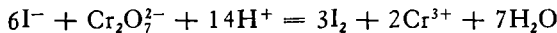
关键词 气相色谱 海水及天然水 碘离子

海水中微量碘离子的测定方法有 Matthews 等(1970), Schnepfe (1972), Truesdale (1974), Yonchara (1964), Barkley 等(1960), Herring 等(1974) 提出的共沉淀法, 淀粉络合物等 6 种方法。这些测定的方法存在着灵敏度欠佳、仪器及操作复杂、取样及数据处理繁琐等不足, 给实际测定带来很多困难。本文运用气相色谱测定海水及天然水中微量碘离子, 以期获得一种快速简便的测定方法。

1 实验方法

1.1 原理

水样用 H_2SO_4 酸化后, 碘离子可用 $K_2Cr_2O_7$ 氧化为游离碘。碘再与丁酮在酸性条件下反应生成 3-碘-2-丁酮。反应如下:



反应中酸的催化作用是加速酮形成烯醇式结构, 所以在生成碘代丁酮时, 需要有一定强的酸度, 碘代丁酮用环己烷萃取后, 用电子捕获检测器检测其含量。

1.2 仪器及试剂

仪器用 103 气相色谱仪, ECD 检测器(上海分析仪器厂)。

试剂有碘化物标准储备溶液: 称取优级纯 KI 0.1308g, 溶于纯水并定容至 1 000ml, 此溶液浓度为 1.0ml 含 100.0 μ g 碘。碘化物标准使用溶液: 准确移取 1.00ml 碘化物标准

* 自选课题。崔仙舟, 女, 出生于 1938 年 5 月, 副教授。

收稿日期: 1993 年 11 月 22 日, 接受日期: 1994 年 3 月 22 日。

储备液,用纯水定容至 1 000ml,此溶液 1.0ml 含 0.1 μ g 碘,应在使用时临时配制。2.5mol/L H_2SO_4 溶液,1.0mol/L NaOH 溶液, 0.05% $K_2Cr_2O_7$ 溶液。丁酮,于 79.5—80 $^{\circ}C$ 重蒸馏。环己烷,于 80.5—81.0 $^{\circ}C$ 重蒸馏。无水 Na_2SO_4 ,取分析纯无水 Na_2SO_4 在 400 $^{\circ}C$ 灼烧 4h,冷却后封存备用。

1.3 实验条件的选择

1.3.1 气相色谱分析条件 固定液为 1.4% OV-17 + 1.6% OV-210 + 0.2% OV-225,载体为 Chromosorbw AW-DMCS (80—100 目)。色谱柱为长 2m、内径 3mm 的螺旋形玻璃柱,柱室温度为 85 $^{\circ}C$,气化室温度为 200 $^{\circ}C$,检测室温度为 200 $^{\circ}C$ 。高纯氮气流量为 300 ml/min,放大器灵敏度为 10^4 ,衰减 1/4,记录器纸速为 4mm/min,进样体积为 10 μ l。

1.3.2 pH 条件 移取 6.0ml 碘化物标准使用液 10 份分别置于分液漏斗中。各加入 0.05% $K_2Cr_2O_7$ 溶液 1.0ml,丁酮 0.1ml,各加纯水至 10.0ml,并用 H_2SO_4 或 NaOH 调节 pH 分别为 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10。振荡混匀后放置 10min,各加入 1.0ml 环己烷,振摇 3min,静置分层后,弃去水相。环己烷萃取液用 1ml 纯水洗涤 2 次,弃去水相。通过无水 Na_2SO_4 层析柱脱水,收集于 5ml 具塞玻璃试管中。取 10 μ l 环己烷萃取液注入色谱仪进行测定。以色谱峰高(h)对 pH 作图(图 1a)。

1.3.3 $K_2Cr_2O_7$ 用量 移取 6.0ml 碘化物标准使用液分别置于 7 个分液漏斗中,按 1.3.2 步骤测定,其中仅改变加入 0.05% $K_2Cr_2O_7$ 溶液的量分别为 0,0.1,0.5,1,2,3,4ml,调节溶液的 pH 在 1—2 范围,将测定的色谱峰高(h)对 $K_2Cr_2O_7$ 用量作图(图 1b)。

1.3.4 丁酮用量 丁酮用量对峰高的影响与 $K_2Cr_2O_7$ 用量对峰高的影响实验相似,其中仅改变加入丁酮的用量。

1.3.5 反应时间 移取 6.0ml 碘化物标准使用液分别置于 6 个分液漏斗中,按 1.3.2 同样步骤进行测定,6 份试液分别放置时间为 1,5,10,20,30,40min,将测得的色谱峰高(h)对反应时间作图(图 1c)。

1.4 标准曲线的制作

准确吸取 1.0ml 碘化物标准使用液 0.0, 2.0,4.0,6.0,8.0,10.0ml 分别置于 6 个 60ml 分液漏斗中,各加纯水至 10.0ml,再加入 2.5 mol/L H_2SO_4 溶液 0.1ml,0.05% $K_2Cr_2O_7$ 溶液 1.0ml,丁酮 0.1ml,振荡混匀后放置 10 min。向上述 6 份溶液中,各加入 1.0ml 环己烷,振摇 3min,静置分层后,弃去水相。环己烷萃取液用 1ml 纯水洗涤 2 次,弃去水相。再各通过无水 Na_2SO_4 层析柱脱水,收集于 5ml 具塞玻璃试管中。各取 10 μ l 环己烷萃取液

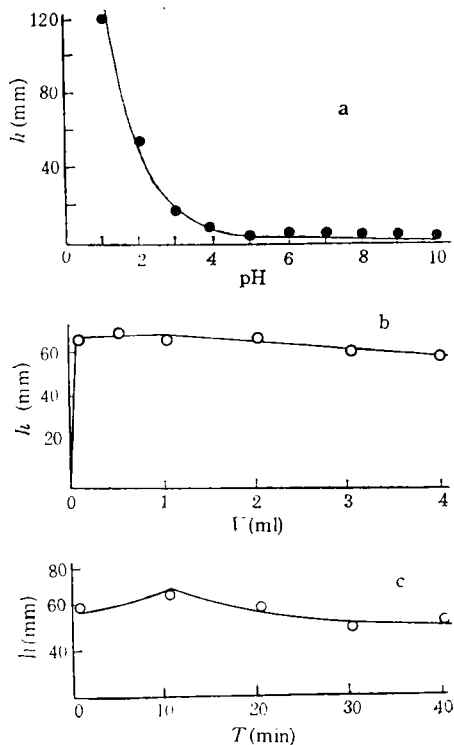


图 1 色谱峰高与 pH(a), 0.05% $K_2Cr_2O_7$ (b) 和时间(c)的关系曲线

Fig. 1 The curves of peak height-pH(a), 0.05% $K_2Cr_2O_7$ (b), and time(c)

再各通过无水 Na_2SO_4 层析柱脱水,收集于 5ml 具塞玻璃试管中。各取 10 μ l 环己烷萃取液

注入色谱仪进行测定,量取相应浓度的色谱峰高,对标准系列浓度作图,绘制标准溶液的工作曲线。

2 结果

2.1 最佳实验条件

上述实验表明,最佳实验条件为: pH 在 1—2 强酸性范围; 反应时间控制在 10min 左右; $K_2Cr_2O_7$ 和丁酮的用量均不宜过多,在 10ml 水样中以加入 0.05% $K_2Cr_2O_7$, 1.0ml 和丁酮 0.1ml 为宜,见图 1。萃取液可在冰箱中保存,以便集中测定。

2.2 实际水样的测定

水样来源及采样时间见表 2。准确移取 10.0ml 水样于 60ml 分液漏斗中,后续操作步骤与 1.4 标准曲线制作相同。从实验测得各水样的色谱峰高,代入标准系列溶液测定所得的回归方程(见表 1),求出该水样的碘的含量。该方法的最低检出限为 $0.1\mu\text{g/L}$, 此数据是在仪器的最高灵敏度时,噪音的 2 倍所对应的绝对量。

表 1 碘标准系列溶液测定

Tab. 1 The determination of iodine standard solutions

标准系列 ($\mu\text{g/L}$)	0	20	40	60	80	100
色谱峰高 (mm)	0.0	21.5	43.0	66.5	86.5	110.0
回归方程	$h = 1.105C - 0.50$					
相关系数	$r = 0.998$					

表 2 实际水样碘含量的分析

Tab. 2 The determination of iodine of practical water samples

水样来源	采样时间 (年·月·日,时:分)	碘含量 ($\mu\text{g/L}$)
青岛第一海水浴场	1991.05.13,16:00	32.5
青岛栈桥	1991.05.13,16:30	33.2
青岛燕儿岛	1991.06.05,8:00	66.5
青岛沙子口	1991.06.05,9:30	93.3
青岛海泊河-1	1991.05.30,11:30	85.0
青岛海泊河-2	1991.05.30,10:50	62.0
青岛娄山河	1991.05.30,14:00	64.5
青岛李村河-1	1991.05.30,15:30	56.5
青岛李村河-2	1991.05.30,16:00	52.0
青岛石老人	1991.06.05,16:00	90.5
青岛国棉一厂废水	1991.06.03,10:09	44.0
青岛消防队废水	1991.06.03,11:30	30.5
青岛食品厂仓库	1991.06.03,12:50	27.5
青岛发电厂冷却水	1991.06.03,13:30	0.0
山东镇鄆岛	1991.05.15,14:34	45.0
山东刘公岛	1991.05.16,16:19	57.0

2.3 方法的精密度

取青岛栈桥、青岛第一海水浴场水样各 10 份,分别按实际水样测定的方法测定碘离子含量,计算方法的标准偏差及变异系数(见表 3)。以上两组实验,平均值的置信区间

(置信度为 95% 时)分别为 $32.5 \pm 0.35\%$, $33.2 \pm 0.23\%$ 。方法有较好的精度。

2.4 水样回收率

移取青岛栈桥、第一海水浴场水样 10.0ml 各 9 份, 分别加入 5.0 μ l 碘标准储备液 (1.0ml 含 0.1mg 碘离子)按与实际水样测定相同步骤测定含量。计算回收率(见表 4)。从实验可以看出,分析方法的加标回收率为 97% 左右, 方法的准确度已达到较好的控制范围。

表 3 实验方法的精密度

Tab. 3 The precision of experimental method

水 样	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	\bar{x}	S	$S_{\bar{x}}$
青岛第一海水浴场(μ g/L)	32.5	32.2	31.8	32.6	32.5	32.8	31.4	33.0	32.5	32.6	32.4	0.475	0.150
青岛栈桥(μ g/L)	33.2	33.0	33.5	32.8	33.6	32.5	33.5	33.1	33.2	33.5	33.2	0.321	0.102

表 4 水样回收率

Tab. 4 The recovery of iodine in water sample

水 样	本底 (μ g/L)	加入 (μ g/L)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	平均回收 (μ g/L)	回收率 (%)
青岛第一海水浴场	32.5	50.0	81.2	80.9	80.7	81.0	81.2	81.4	80.5	80.7	80.8	48.5	97.1
青岛栈桥	33.2	50.5	82.1	82.3	81.9	81.6	81.9	81.8	81.7	82.0	81.8	48.7	97.4

2.5 萃取液放置时间的影响

用环己烷将碘代丁酮萃取后,将萃取液分别放置 0, 12, 24, 36, 48, 60h 再分别测定。随着放置时间的增加,色谱峰高几乎无明显变化,如果将萃取液放入冰箱内冷却保存,在长时间内结果均稳定。

2.6 海水、天然水中其他因素对测定的影响

对于海水样品,由于是直接移取 10ml 海水进行测定,所以必须要考虑实际海水的盐度、pH 值以及海水中大量的 Cl^- 和 Br^- 离子是否对测定有影响。因此作了如下实验,以海水为本底,制作标准系列,绘制工作曲线,工作曲线线性良好,证明海水中其它因素,对测定并无明显影响。在天然水的测定中,如果水样中含有 Cl_2 (如自来水),因其氧化性对本测定有干扰,可预先将水样曝气或其他方法加以消除。

3 结语

用气相色谱法测定海水或天然水中微量碘离子,方法简便、快速,可适用于大批量水样的处理。对于海洋调查工作以及海水中碘的地球化学方面的研究有着重要意义。

参 考 文 献

- Barkley, R. A. et al., 1960, Determination of Chemically combined iodine in seawater by amperometric and catalytic methods, *Anal. Chem.*, **32**:154.
 Herring, J. R. et al., 1974, A new method for the determination of iodine species in seawater, *Deep Sea Res.*, **21**:777-783.

- Matthews, A. D. et al., 1970, A study of Sugawara's method for the determination of iodine in seawater, *Anal. Chem. Acta.*, **51**:295.
- Schnepfe, M. M., 1972, Determination of total iodine and iodate in seawater and in various evaporites, *Anal. Chem. Acta.*, **58**:83.
- Truesdale, V. W., 1974, Studies of the determination of inorganic iodine in seawater, *Marine Chem.*, **2**:33—37.
- Yonchara, N., 1964, The colorimetric Determination of minute amounts of iodine and iodate in seawater by means of their catalytic effects, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **37**:1 101—1 107.

METHOD FOR RAPID DETERMINATION OF TRACE IODINE IN SEAWATER AND NATURAL WATER

Cui Xianzhou, Wang Zhongzhu

(Department of Chemistry, Ocean University of Qingdao, Qingdao 266003)

ABSTRACT

This paper presents an analytical method for determination of trace iodine anion in seawater and natural water by gas chromatography. After acidating the sample water, the trace iodine anion is oxidated to free iodine which can react with butyltone and produce iodobutanone. The iodobutanone can be determined by ECD detector. This method is simple, rapid and has been used for determination of surface water and estuary water in Jiaozhou Bay (Qingdao) in 1991.

Key words Gas Chromatography Seawater Natural water Iodine