

一种快速测定微量碘离子的经验方法*

AN EXPERIMENTAL AND RAPID METHOD FOR DETERMINING TRACE IODINE

严小军 王孝举 姜清香 孙 飏

(中国科学院海洋研究所 青岛 266071)

* 海藻中碘的分析方法,文献报道很多,如 Larsen 法^[5]、亚硝酸钠法^[1]、溴水氧化法^[6]、次氯酸钠法^[2]。化学方法一般都基于将海藻藻体中的碘离子氧化为碘分子后用硫代硫酸钠滴定。因此,氧化方法和氧化程度的不同决定了方法本身的灵敏度和准确度。另外,溶液的混浊度极大地影响滴定终点,使分析结果产生较大的偏差。碘离子选择性电极不受溶液混浊度、酸碱度及共存离子的影响,避免了传统化学法的一系列限制^②。但是,采用银量法^{①、[3]}测定的操作比较繁琐,所用试剂较多,不适合用于工业化生产的质量控制和批量产品的定量化验。

作者的研究发现,利用碘电极的初始电位法可以代替银量法,将初始电位法测得的数据与银量法比较发现,在碘离子浓度较低时,两者结果很一致。

1 原理

碘离子选择性电极由银单质与碘化银组成,从电化学角度看,属于第二类电极,即是由金属及其难溶盐组成的电极。根据电位公式:

$$E = E'_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0.059 \text{Log}[\text{Ag}^+] \\ [\text{Ag}^+] = K_{\text{sp}}/[\text{I}^-]$$

即:

$$E = E'_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0.059 \text{Log} K_{\text{sp}} - 0.059 \text{Log}[\text{I}^-] \\ E = E'_{\text{AgI}/\text{Ag}} - 0.059 \text{Log}[\text{I}^-]$$

式中, $E'_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$ 为银离子与单质银的标准半电位, $E'_{\text{AgI}/\text{Ag}}$ 为碘化银与单质银的标准半电位, K_{sp} 为碘化银的溶度积常数。 $[\text{I}^-]$ 为碘离子在溶液中的活度。

由于 $[\text{I}^-] = \gamma \times C_{\text{I}}$, 式中 γ 为溶液的离子强度, C_{I} 为溶液中碘离子的浓度。因此,当溶液的离子强度一定,参比电极一致时,有如下公式成立:

$$E = K - \text{Log} C_{\text{I}}$$

式中, K 为常数,即溶液的电位与碘离子浓度的对数成线性关系。根据以上推导说明,可以采用标准曲线法,通过测定溶液的电位来确定溶液中碘离子的浓

度。

2 材料和方法

2.1 试剂

标准硝酸银溶液(0.005mol/L): 用 0.1mol/L 硫酸钾溶液配制。较稀的硝酸银溶液: 对标准硝酸盐溶液用 0.1mol/L 硫酸钾溶液稀释配制而成。

2.2 仪器

工作电极为 303 型碘电极(江苏电分析仪器厂), 电位计为 pH 计(上海雷磁仪器厂), 参比电极为 217 型双盐桥饱和甘汞电极(上海电光仪器厂), 外套管盐桥充以 0.1mol/L 硫酸钾溶液,并经常更换。

2.3 银量法标准实验

量取 0.001mol/L 碘化钾溶液 50ml 于 100ml 容量瓶中,加入 25ml 0.4mol/L 硫酸钾溶液,用水稀释至刻度,混合均匀,将全部溶液转移到 150ml 烧杯中,用磁力搅拌器将溶液搅拌数分钟,待电极充分活化、电位读数稳定后,记下初始电位 E_0 。然后,用 0.005mol/L 硝酸银溶液滴定,每次 1ml,连续测定 5~6 个滴定点的电位值,即 $E_1, E_2, E_3 \dots$, 以 Gran 氏法作图求得实际测定的碘离子浓度^[3]。对于 1×10^{-4} 及 1×10^{-5} mol/L 的碘化钾溶液也用上述方法测定。

2.4 初始电位法的公式确定

以标准碘化钾溶液浓度的对数对银量法标准实验中测得的初始电位作图,得到一条直线,求出其相关系数及线性方程式。

2.5 样品测定

2.5.1 含碘奶粉的测定 取含碘奶粉 20g,加热蒸馏水约 60ml 溶解,待其完全溶解后,加硫酸钾溶液

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 2825 号。

② 王孝举,1996。海洋科学集刊(待刊)

收稿日期:1995 年 12 月 22 日

25m l, 然后移入 100m l 容量瓶中, 稀释至刻度。倒入 200m l 烧杯中, 在磁力搅拌器上搅拌均匀后测定其 E_0 值, 用初始电位法的公式计算。

2.5.2 碘蛋中碘含量的测定 取含碘鸡蛋 5~8 个, 打碎搅匀后, 取 50g, 加硫酸钾溶液 25m l, 稀释定容至 100m l, 充分搅拌后测定其 E_0 值, 用初始电位法的公式计算。

3 结果

3.1 从初始电位法获得的经验公式

根据标准碘化钾溶液浓度的对数对测得的电位值作图, 有很好的线性相关关系, 见图 1。

从图 1 获得如下的经验公式: $Y = -0.0178E_0 - 5.9876$; 相关系数 $R^2 = 0.998$ 。

式中, Y 代表碘离子浓度对数, E_0 代表按照银量法标准试验方法测得的不同浓度下的碘离子初始电位值。

对于未知碘离子浓度的溶液, 只要按照上述操作方法, 即将待测样品用蒸馏水溶解至 50m l, 加入 25m l 0.4m ol/L 硫酸钾溶液, 再加蒸馏水 25m l 使溶液体积为 100m l, 混匀, 将全部溶液转移到 150m l 烧杯中, 用磁力搅拌器将溶液搅拌数分钟, 待电极充分活化、电位读数稳定后, 记下初始电位 E_0 。代入公式, 可以计算出碘离子浓度对数“ Y ”。

因此, 将 Y 代入公式 $C_I = 10^Y$ 中, 求得 C_I , C_I 为碘离子的摩尔浓度(m ol/L)。同样, 待测样品中的碘离子的百分含量 $I(\%) = [(C_I \times 0.1 \times 126.9)/W] \times 100$ 。式中, 0.1 为溶液体积 0.1L, 126.9 为碘离子的分子量, W 为样品的重量。

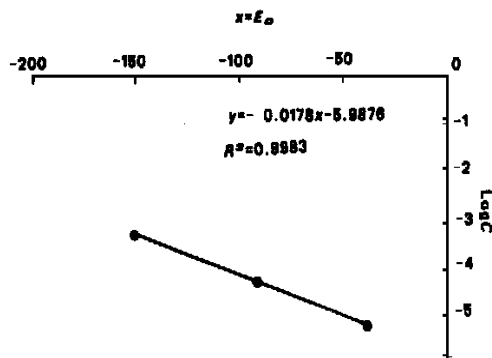


图 1 碘离子浓度对数对电位值作图

3.2 初始电位法与银量法的结果比较

表 1 同时列出了初始电位法与银量法测定结果。结果表明, 银量法的测定结果误差为 0.4~2%; 初始电位法的测定结果误差为 4.2~10.6%。因此, 当碘离子浓度在 10^{-5} m ol/L 左右时, 采用简便而快速的初始电位法的误差虽然比银量法略大, 但整体来说, 其结果的准确性同样可靠。

表 1 初始电位法与银量法的结果比较

Tab. 1 Comparison of standard curve and silver method

碘离子浓度 (m ol/L)	银量法 (m ol/L)	误差 (%)	初始电位法 (m ol/L)	误差 (%)
5×10^{-4}	5.05×10^{-4}	1.0	5.21×10^{-4}	4.2
5×10^{-5}	4.98×10^{-5}	0.40	4.47×10^{-5}	10.6
5×10^{-6}	5.10×10^{-6}	2.0	5.30×10^{-6}	6.0

4 讨论

海藻碘的化学形态与含量分析是海藻化学的一个主要组成部分, 有关的研究已十分深入, 但分析方法常常采用昂贵的精密仪器来进行, 不适合常规分析。由于消除碘缺乏病的需要, 各种含碘食品饲料层出不穷, 含碘量是最主要的质量指标之一, 因此迫切需要一种快速有效的分析方法。

表 2 含碘奶粉的测定结果

样品号	样品重 (g)	E_0 值 (m V)	浓度 ($\times 10^{-6}$)
1	20	-2	0.56
2	20	-2.1	0.57
3	20	-2.05	0.56
4	20	-2.1	0.57

表 3 碘蛋的测定结果

样品号	样品重 (g)	E_0 值 (m V)	浓度 ($\times 10^{-6}$)
1	50	-77	6.65
2	50	-83	8.72
3	50	-91	12.5
4	50	-96	15.7

4.1 初始电位法用于含碘食品的分析

大部分的含碘食品是高蛋白、高脂肪的, 溶解后浑浊度大, 给样品的前处理带来很大麻烦, 无论用传统的化学滴定法还是比色法, 都难以得到理想的数据(特别是在碘含量较微的情况下)。碘离子选择性电极不受蛋白质、脂肪及其他原因所引起的溶液浑浊的影响, 用来

测定含碘奶粉、碘蛋等十分方便。采用初始电位法,只需测定样品溶液的初始电位值,然后根据上述经验公式,即可迅速计算出样品中的碘含量,结果比较理想。

含碘奶粉是由海藻碘晶(青岛海藻碘晶制品公司提供,浓度约为5%)用奶粉稀释后制得。从1袋奶粉中取4个平行样分析,用碘离子选择性电极公式法测定的结果有很高的重复性,且符合工艺控制所预期的结果;碘蛋由青岛市卫生防疫站提供,样品号由防疫站设置,作者的测定结果送交防疫站后对方很满意。这里可以看出,碘蛋的含碘量是较高的。同时,我们的测定结果也是可靠的。另外,从表1也可以看出,作者提出的初始电位法与传统的银量法测定结果比较,误差也在可信度范围内,简单、准确、方便,这在工业生产或在检验部门都是非常重要的。

4.2 有机碘和无机碘的测定

从上可以看出,这一方法虽然克服了银量法操作较为烦琐的弱点,用于微量无机碘(碘离子)的测定快速有效。但是,仍然无法直接测定有机碘和碘酸盐,只

有通过有效的消解方法如碱灰化法或强酸消解法,将有机碘转化为无机碘后才能测定。消解过程中应当注意,如果转化的无机碘是碘酸盐形式,那么,要将它先转化为碘离子,并且避免用含硫化物,如硫代硫酸钠作为还原剂,因为碘离子选择性电极容易硫中毒,使电极失效。

参考文献

- [1] 纪明侯、张燕霞, 1960. 海洋与湖沼 3(3): 205~213.
- [2] 过绍武等, 1975. 海藻工业资料 3: 21~24.
- [3] 吴国梁等, 1979. 海藻工业资料 1: 45~52.
- [4] 马泰等, 1993. 碘缺乏病(第二版). 人民卫生出版社.
- [5] Larsen, B., and A. Haug, 1961. Bot. Mar., 2: 250-254.
- [6] Larsen, B., 1978. Handbook of Phycological Methods (J. A. Hellebust and J. S. Craigie), Cambridge University Press, London.