

# 海水中碘稳定性的研究

吴国琳 张国华\*

(厦门大学)

碘是海洋中的微量元素之一。大量的研究和海洋调查数据表明, 碘酸根 ( $\text{IO}_3^-$ ) 和碘离子 ( $\text{I}^-$ ) 是海水中碘的主要无机存在形式。 $\text{IO}_3^-$  和  $\text{I}^-$  的浓度及其比值随地理位置和深度的不同而异<sup>[1-3]</sup>。为此, 人们对碘在海洋中的转化途径和机理颇感兴趣。其中研究作为  $\text{IO}_3^-$  与  $\text{I}^-$  的中间体——分子态碘 ( $\text{I}_2$ ), 在碘的地球化学中有着重要的意义。

Truesdale 等曾开展了海水中碘的稳定性的研究, 得出了海水中碘将发生还原的结论<sup>[4]</sup>。Wong 的研究是把已知量的碘加入到具有相同 pH 值的海水、去离子——蒸馏水和人工海水中, 比较它们间的反应速度的不同, 验证了海水中碘的还原<sup>[5]</sup>。

本研究采用相同 pH 值的海水, 二次蒸馏水、人工海水和标准海水为介质, 研究了这些介质中碘的转化情况, 进一步验证了海水中碘

通过次碘酸而被有机物所还原的看法, 并对次碘酸根歧化反应可能性进行了观察。

## 一、实验方法

### 1. 仪器、试剂及方法

以紫外分光光度法测定海水样品中的碘酸根<sup>[6]</sup>。所用仪器为国产 751G 型分光光度计, 配特制 5cm 比色槽。通过条件试验验证了测定方法的可靠性。

用纯碘和碘化钾配制碘标准溶液。该溶液用硫代硫酸钠标准溶液标定其组成为 96.85  $\text{mg I}_2/\text{L}$  和 1.29  $\text{mg IO}_3^-/\text{L}$ 。其他试剂均按常规配制, 所用试剂均为分析纯, 用二次蒸馏水配制各种溶液。

### 2. 实验步骤

\* 张国华为厦门大学海洋系七八级毕业生。

第一、二、三份实验溶液是经  $0.45\mu$  微孔过滤膜过滤的厦门港海水。第四份实验溶液为二次蒸馏水。第五份为含  $0.5M$   $NaCl$  和  $0.25mM$   $NaHCO_3$  的人工海水。第六份为标准海水。海水  $pH$  为  $8.1-8.2$ , 标准海水  $pH$  为  $7.9$ 。蒸馏水和人工海水均用  $0.1N$   $NaOH$  调  $pH$  为  $8.1-8.2$ 。

实验时, 取上述各实验溶液  $2L$ , 置于  $30 \pm 0.5^\circ C$  恒温槽内, 恒温后, 加入碘标准溶液  $5ml$ , 混匀, 按一定时间间隔分别移取各实验溶液二份 (每份  $20ml$ ) 于二个  $25ml$  容量瓶中。一个容量瓶中的溶液用蒸馏水稀释至刻度, 摇匀后, 立刻在  $353nm$  波长下测其消光值。在另一个容量瓶中 (在加入实验溶液前已预先加入  $1.0\%$  氨基磺酸溶液  $2.5ml$ ) 加入  $10\%$  碘化钾溶液  $1.5ml$ , 并用蒸馏水稀释至刻度, 摇匀。如上述方法测其消光值。实验结果如图 1 A 和 B 所示。

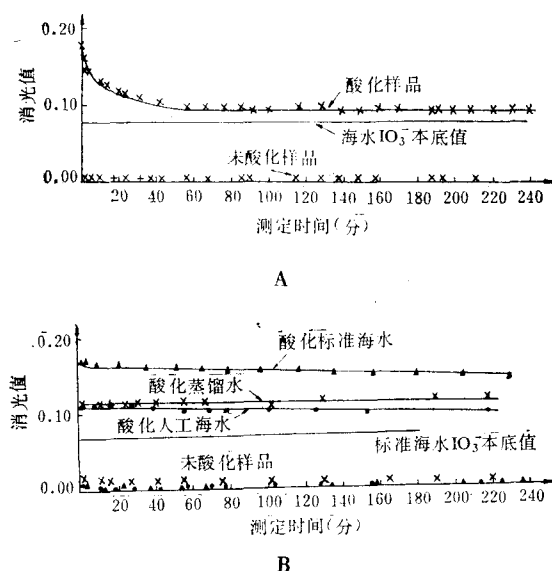
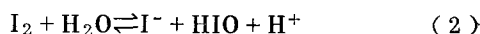


图 1 各种实验溶液中碘的消光值与测定时间的关系

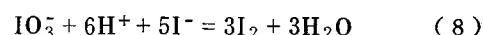
## 二、讨 论

与 Wong 的实验结果加以比较, 除了由于我们所采用的仪器与 Wong 不相同因而所得的消光值不同外, 我们的实验结果与 Wong 的结果基本上是一致的。正如 Wong 所讨论的, 在

水溶液中, 碘可能进行如下一些反应:



R 为未知有机物 (以下同),



根据我们的实验结果可得出和证实下列几点结论。

1. 在天然海水中, 碘 ( $I_2$ ) 是不稳定的。从图 1 A 和 B 可看出, 未经酸化溶液的消光值 ( $0.005$  以下) 比起由所加入碘标准溶液的浓度所预计的消光值 ( $0.16$ ) 大大地偏低了。因为未经酸化溶液的消光值是直接由  $I_2$  和  $I_3^-$  形式所贡献的, 这说明碘在加入到溶液的  $1-2$  分钟内被消耗了。因而可认为, 在  $pH$  为  $8$  左右的水溶液或海水中碘是不稳定的。没有理由能说明, 碘在这样短的时间内通过逃逸或吸附于容器壁而消耗掉。因为在用氨基磺酸酸化的水溶液中, 消光值恢复到预计值。我们同意 Wong 的看法, 他认为, 碘在  $pH$  为  $8$  左右溶液中的消耗, 是由于存在着一个消耗碘的无机反应, 这个反应就是碘水解生成次碘酸的反应 (见 (2))。当溶液酸化时, 反应向水解反应的逆反应进行。

2. 海水中碘将通过次碘酸与有机物反应而被消耗。从图 1 A 可看出, 经酸化的海水溶液的消光值随时间迅速减小, 约经一小时后, 消光值基本上保持恒定。此时的消光值是海水固有的  $IO_3^-$  和加入的碘标准溶液所含的  $IO_3^-$  贡献的。这说明碘水解生成次碘酸后, 又不可逆地转化为碘的其他形态, 当溶液酸化时, 这些形态不能再逆向反应生成  $I_2$ 。这些转化反应如式 (5), (6), (7) 所示。但反应 (5) 可首先排除。因为由反应 (2) 知, 一摩尔  $I_2$  生成一摩尔  $HIO$ , 而一摩尔  $HIO$  若按反应 (5) 进

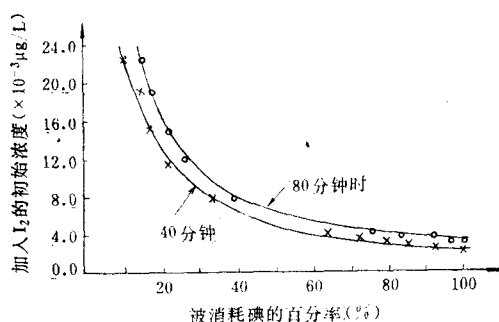


图2 海水中碘的消耗与加入碘的初始量的关系

行, 将生成  $\frac{1}{3}$  摩尔  $\text{IO}_3^-$ , 但  $\frac{1}{3}$  摩尔  $\text{IO}_3^-$  酸化

后, 按反应 (8) 又将生成一摩尔  $\text{I}_2$ 。由于在水溶液中  $\text{IO}_3^-$  是稳定的, 如果反应 (5) 是唯一的, 那么消光值随时间将不会有任何变化。我们曾取厦门港海水, 加入 3.68mg/L 的碘, 10天之后, 观察到碘已全部消耗, 但没有观察到  $\text{IO}_3^-$  量的增加。图2表明, 蒸馏水、人工海水和标准海水溶液的消光值随时间而减小的幅度极小, 这说明在这三种溶液中,  $\text{IO}_3^-$  的消耗是很慢的。尽管这三种溶液的离子强度相差悬殊, 但消光值随时间而变的趋势却基本相同, 故离子强度对次碘酸根转化反应速度并没有多大的影响。除了离子强度外, 这三种溶液与海水溶液所不同之处就是不含或几乎不含有机物。所以可认为, 在海水溶液中, 次碘酸的消耗是由于它与海水中的有机物起反应〔反应式 (6)〕的结果。

3. 碘的消耗与加入碘的初始量有关。在天然海水中, 加入不同浓度的碘, 40分钟和80

分钟后, 测定碘消耗的百分率 (见图2)。结果表明, 加入碘的初始浓度在 400μg/L 以下时, 碘的消耗率随其初始浓度的减小而明显增大, 而在 1000μg/L 以上时, 碘的初始浓度对其消耗率的影响很小。

### 三、结 论

在天然海水中 (pH为8左右) 碘是极不稳定的, 将迅速水解生成次碘酸。次碘酸又将与海水中的有机物起反应而被消耗, 消耗速率与海水中碘的初始浓度有关。没有观察到次碘酸自身歧化生成碘酸根。

### 参 考 文 献

- [1] Butler, E. C., 1981. Influence of phytoplankton on iodine speciation in seawater. *Limnol. Oceanogr.* 26: 382—386.
- [2] Wong, G.T.F. and P. G. Brewer, 1977. The marine chemistry of iodine in anoxic basins. *Geochim. Cosmochim. Acta* 41: 151—159.
- [3] Barkley, R. A. and T.G. Thompson, 1960. The total iodine and iodate-iodine content of seawater. *Deep-sea Res.* 7: 24—34.
- [4] Truesdale, V. W., 1974. The chemical reduction of molecular iodine in seawater. *Deep-sea Res.* 21: 761—766.
- [5] Wong, G. T. F., 1980. The stability of dissolved inorganic species of iodine in seawater. *Mar. Chem.* 9: 13—24.
- [6] Truesdale, V. W. and C. P. Spencer, 1974. Studies on the determination of inorganic iodine in seawater. *Mar. Chem.* 2: 33—47.

## STUDY ON THE STABILITY OF IODINE IN SEAWATER

Wu Guolin and Zhang Guohua

(Department of Oceanography, Xiamen University)

### Abstract

The fate of molecular iodine in several sythetic seawater was observed experimentally. The experimental results comfort wong's suggestion that molecular iodine is rapidly taken up by seawater. The results also indicate that reducing rate of molecular iodine added to seawater depend on its initial concentration.