

碘的阴极溶出伏安法研究

宋鸿铨 汪乃兴

(复旦大学化学系)

摘 要

本文研究了碘在悬汞电极上的阴极溶出行为。提出了直接以络合剂(EDTA, DTPA, DCTA)为电解底液便可有效地消除铅、镉、铜等重金属元素的干扰。测定检出限为 $6.3 \times 10^{-9} M$ 。方法可不经分离富集直接测定饮用水和食盐中的痕量碘。

分析微量的碘,人们通常采用比色〔1〕、离子选择电极〔2〕和中子活化〔3〕等方法。但是,操作均较繁复。以阳极溶出法测定碘已有报导〔4-7〕,其测定灵敏度最高的达到 $6 \times 10^{-9} M$ 〔5〕,但在实际应用中常受到铅、镉、铜等重金属元素的严重干扰〔8〕。采用络合剂消除重金属元素的干扰,在阳极溶出伏安法中较为常见〔9,10〕,但在有关碘的阴极溶出伏安测定法中,迄今尚未见有过报导。本文首先提出在碘的阴极溶出法中以EDTA、DTPA或DCTA等络合剂直接作为测定碘的底液,以络合掩蔽重金属从而消除干扰,检出限仍可达到 $6.3 \times 10^{-9} M$ 。这就使碘的阴极溶出伏安法成为一种既灵敏又简捷的分析方法,以致可以不经任何其他分离富集步骤,直接测定自来水和其他一系列实际样品中的碘含量。

实 验

(一) 仪 器: F-78型脉冲极谱仪(复旦大学电子仪器厂)。

(二) 电解池: 工作电极为铂面镀银蘸汞的悬汞电极。辅助电极为铂丝电极。参比电极为Ag-AgCl电极。

(三) 主要试剂: 碘化钾经 $105^{\circ}C$ 干燥配制成 $1.00 \times 10^{-3} M$ 的标准碘离子溶液。因溶解度关系,络合剂溶液分别配制 $0.2 M$ EDTA, $0.02 M$ DTPA 和 $0.01 M$ DCTA。所用试剂均为分析纯,水为重蒸馏水。

(四) 一般操作步骤: 在电解池中加入选定的底液和一定量的试液(为保证碘离子

不受损失亦可加入一定量的抗坏血酸使其最终浓度在 $10^{-4}M$ 左右) 稀释至 10.00 毫升, 通氮 5 分钟, 在选定的电位 ($-0.05V$) 电沉积 2 分钟, 静止 15 秒钟, 立即以 $100mV/s$ 的速度扫描, 记录溶出曲线。同时选定的其他实验条件为电流灵敏度 $1 \times 10^{-8}A/mV$, 衰减 1.0, X 轴灵敏度 $100mV/cm$, Y 轴灵敏度 $5mV/cm$ 。

结果与讨论

(一) 基本实验条件的选择

1. 底液: 试验了 KNO_3 、 $NaClO_4$ 、 $Na_2B_4O_7$ 及 H_3PO_4 、 HBO_3 、 HAc 缓冲溶液和 HNO_3 、 H_2SO_4 、 $EDTA$ 、 $DTPA$ 、 $DCTA$ 等一系列介质, 结果表明各种情况差别不大, 为达到消除重金属元素干扰的目的, 实验选用络合剂 $EDTA$ 、 $DTPA$ 及 $DCTA$ 为测定的底液。

2. 电积电位: 结果表明, 电积电位在 -0.03 — $-0.06V$ 处既能保证碘离子的定量沉积, 也能避免 Br^- 、 Cl^- 的干扰。

(二) 络合掩蔽消除干扰的试验

在通常的介质中重金属元素, 特别是 Pb 、 Cd 等严重干扰碘的测定, 见图 1 (a)。但在络合剂如 $EDTA$ 存在时, 即能有效地掩蔽 Pb 、 Cd 的干扰, 而显现出良好的碘溶出峰, 见图 1 (b)。

底液的 pH 增大, 虽能增加掩蔽能力, 但实验结果表明 $pH > 6$ 时结果的重现性明显变差。由于在此种条件下当电极上生成 $Hg \cdot HgI$ 的同时也可能有 HgO 的产生, 从而使重现性变差。为此一般采用的 pH 宜在 5 以下。对 $DTPA$ 和 $DCTA$ 其溶液的 pH 值在 2 左右, 即可获得好的掩蔽效果和重现性。对 $EDTA$ 其溶液的 pH 为 4.7, 也能获得好的效果。

络合剂的浓度在一定范围内对测定影响不大。对 $EDTA$ 从 0.005 — $0.06M$ 均可有良好的效果, 实验一般选择为 $0.02M$; 对于 $DTPA$ 和 $DCTA$, 由于其溶解度甚小, 一般只能选用 0.02 和 $0.01M$ 以下的浓度, 但效果已很满意。

在上述条件下, Zn 、 Cd 、 Pb 在 1000 倍以下, Cu 在 200 倍以下, 可不干扰碘的测定。表 1 即为 $EDTA$ 消除干扰的情况。

(三) 碘离子的阴极溶出行为

根据一般规律^[8] 电积过程中在电极上有可能形成 $Hg \cdot HgI$ 、 Hg_2I_2 、 HgI_2 和 HgO 等化合物, 其具体组成随介质的 pH 和碘的浓度而定。在微酸性介质中, 可防止 HgO 的生成, 而随碘离子的浓度由低到高, 则逐步由生成 $Hg \cdot HgI$ 而向生成 Hg_2I_2 、 HgI_2 变

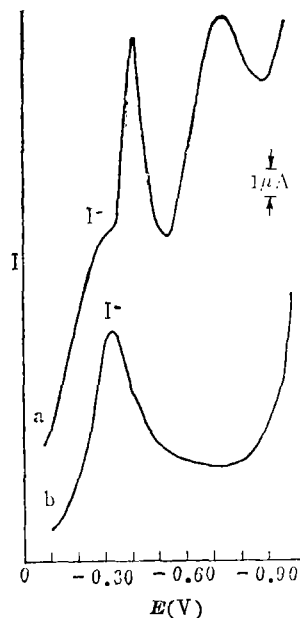


图1 EDTA 消除干扰元素影响的效果

I^- : 32ppb, Pb^{2+} 10.4ppm, Cd^{2+} 5.6ppm, 底液: 0.02 $M HNO_3$ (a) 无 $EDTA$, (b) 有 $EDTA$ 存在 (0.02 M) 其他条件均同(a)。

表 1 络合剂(0.02MEDTA)消除干扰的情况

干扰离子		碘离子		干扰离子		碘离子	
元素	浓度(M)	实际浓度(M)	测得浓度(M)	元素	浓度(M)	实际浓度(M)	测得浓度(M)
Zn	2.5×10^{-6}	2.5×10^{-7}	2.5×10^{-7}	Cd	2.5×10^{-6}	2.5×10^{-7}	2.5×10^{-7}
	2.5×10^{-5}	2.5×10^{-7}	2.5×10^{-7}		2.5×10^{-5}	2.5×10^{-7}	2.5×10^{-7}
	2.5×10^{-4}	2.5×10^{-7}	2.5×10^{-7}		2.5×10^{-4}	2.5×10^{-7}	2.5×10^{-7}
Pb	2.5×10^{-6}	2.5×10^{-7}	2.5×10^{-7}	Cu	2.5×10^{-6}	2.5×10^{-7}	2.5×10^{-7}
	2.5×10^{-5}	2.5×10^{-7}	2.5×10^{-7}		2.5×10^{-5}	2.5×10^{-7}	2.5×10^{-7}
	2.5×10^{-4}	2.5×10^{-7}	2.5×10^{-7}		1.5×10^{-4}	2.5×10^{-7}	2.1×10^{-7}

化。在我们的实验条件下碘离子浓度很低，大约在 10^{-6} — $10^{-8}M$ 左右，主要是形成 $Hg \cdot HgI$ 沉积膜。在电积以后的溶出过程中，在电位扫描至 $-0.28V$ 处即得一溶出电流峰(图 2)。

1. 实验结果的重现性

在 $0.02M$ EDTA 或 $0.02M$ DTPA 或 $0.01M$ DCTA 介质中，以 $2.5 \times 10^{-7}M$ I^- 溶液为试验溶液，按一般步骤对同一试液重复七次实验，所得溶出峰高的相对标准偏差 $< 1\%$ ，结果重现性良好。

2. 线性关系及检出限量

在 $0.02M$ EDTA、 $0.02M$ DTPA 或 $0.01M$ DCTA 介质中，碘离子浓度在 10^{-6} — $5 \times 10^{-8}M$ 范围内，浓度与溶出电流峰高呈线性关系。

以 $0.02M$ DTPA 为介质，电积电位取 $-0.06V$ ，电积时间 5 分钟，方法的检出限为 $6.3 \times 10^{-9}M$ 。但在进行检出限测定的实验中，对空白的要求比一般测定时更高，必须设法使空白值尽可能的减到最小(图 3)。

(四) 空白问题

在碘的阴极溶出伏安测定法中，为了减少空白值必须尽可能保证水和所用试剂的纯净。但是在低浓度测定时仍有一定的空白值。这除了是由于杂质碘所引起外，还与周围大气环境中某些杂质，如硫醇类化合物有关。因为硫醇类化合物的溶出峰电位与碘峰十分接近，因此在碘浓度极微的时候，两峰难于分离就可能混合为碘的空白的一部分。但是由此引起的空白值，在本实验条件下变化不大，故在一般情况下可以不致于影响方法的实际应用。

(五) 方法的应用

1. 食盐中碘含量的测定：取含有一定的食盐溶液 $2.0ml$ (约含 $2.5g$) 于电解池中，加入 $0.02M$ 的 DTPA $8.0ml$ (必要时可加入抗坏血酸使最后浓度在 $1 \times 10^{-4}M$ 左右) 如同一般操作步骤，记录碘的溶出曲线，用标准加入法求得食盐中碘的含量(表 2)。

2. 水样中碘含量的测定：经试验表明，水样必须先进行加热才能测定。如果不经

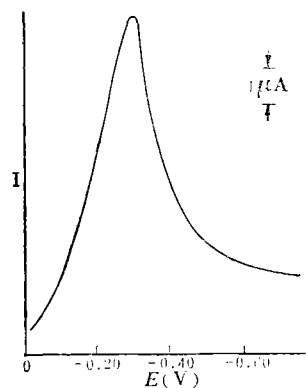


图 2 碘的阴极溶出伏安曲线
 $I = 2.5 \times 10^{-7}M$, $0.02M$ EDTA,
 $-0.05V$ 电积 2 分钟, 扫描速率:
 $100mV/sec$.



图 3 碘的检出限曲线
 (a) 空白, (b) 加入 I^- , I^-
 浓度为 $6.3 \times 10^{-9}M$.

加热直接分析, 所获得的溶出曲线虽和 Propst 所得相一致〔3〕, 但我们认为曲线似难正确定量. 而且由于自来水中重金属元素的影响, 会使碘的溶出曲线出现台阶形的双峰. 因此, 自来水应先经加热, 冷却后测定, 以改善峰形, 并且要加入适当络合剂以消除干扰影响. 至于矿泉水的分析可不加热, 但由于较多的重金属元素干扰, 则更须在络合介质中进行测定. 操作步骤如下: 取自来水样 9.0ml (矿泉水则取 5.0ml), 加入 0.2M EDTA 1.0ml, 并使最后总体积为 10.0ml (必要时加入抗坏血酸), 然后按一般操作步骤进行测定, 并以标准加入法求得结果见表 3.

表 2 食盐中碘含量的测定结果

测定序号	测定结果 (ppb)
1	952
2	993
3	976
4	967
5	987
6	991
7	970
平均	977
相对标准偏差	1.5%

表 3 水样中碘含量的测定结果

测定序号	测定结果 (ppb)	
	自来水	矿泉水
1	14.8	162
2	14.0	148
3	11.4	154
4	15.0	158
5	15.5	153
6	13.9	163
7	14.6	157
平均	14.6	156
相对标准偏差	3.85%	3.24%

参 考 文 献

- 〔1〕 Moxon, R. E., *et al*, *Analyst*, **105**, 344 (1980).
- 〔2〕 王昌龄, *化学学报*, **34**, 271, (1976).
- 〔3〕 Wong, G. T. F., *et al*, *Anal. chim. Acta*, **81**, 81 (1976).
- 〔4〕 Shain, I., *et al*, *Anal. Chem.*, **33**, 325 (1961).
- 〔5〕 Брайнина, х. в., и р., *Ж. А. Х.*, **21**, 807 (1966).
- 〔6〕 Roizenblat, E. M., *et al*, *Khimicheskie reaktivyi Preparaty Trudy IREA* **28**, 114 (1966); *C. A.*, **67**, 29029 k (1967).
- 〔7〕 Brainina, Kh. Z., *Talanta*, **18**, 513 (1971).
- 〔8〕 Propest, R. C., *Anal. Chem.*, **49**, 1199 (1977).
- 〔9〕 Ziglarova, L., *et al*, *Talanta*, **18**, 603 (1971).
- 〔10〕 汪乃兴、宋鸿慈, *分析化学*, **9** (1), 9, 1981.

STUDIES ON THE CATHODIC STRIPPING VOLTAMMETRY OF IODINE

Song Hongzi and Wang Naixing

(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai)

ABSTRACT

The cathodic stripping behaviour of iodide films at the hanging mercury drop electrode in a series of electrolytes and the use of complexing agent as masking agent have been investigated. Under the experimental conditions without complexing agent, heavy metal elements showed serious interference. The interference from less than 1000-fold molar amounts of Zn(II), Cd(II), Pb(II) and less than 200-fold molar amounts of Cu(II) could be eliminated by the complex formation of those with EDTA, DCTA or DTPA. The optimum condition for the determination of iodide is as follows: electrolyte 0.02M EDTA (0.01M DCTA or 0.02M DTPA), deposition potential -0.05V (vs. Ag-AgCl), deposition time 2 min., voltage-sweep rate 100mV/sec. A fair reproducibility is obtained in the above procedure and a good proportionality between the peak values of the cathodic stripping current and iodide concentration (10^{-6} - 5×10^{-8} M) has been observed. The detection limit is 6.3×10^{-9} M. The recommended method was successfully applied to the direct determination of trace iodine in drinking water and common salt. For tap water a mean value of 14.6 ppb I⁻ was found, while for mineral water the value was 156 ppb I⁻, and for the common salt, was 977 ppb I⁻. The relative standard deviation for iodine is 3.85%, 3.24%, 1.5% respectively.