

铈铈催化分光光度法测定土壤中的碘

许淑青, 朱文萍

(甘肃省环境监测中心站, 甘肃 兰州 730030)

摘要:用碱灰化处理试样, 采用铈铈催化分光光度法测定土壤中的碘, 讨论了温度与时间对测定的影响。方法在 0 ng~250 ng 范围内线性良好, 检出限为 2.58 μg/kg, 土壤样品测定的 RSD 2.9%, 加标回收率为 78.0%~116%。

关键词:碘; 铈铈催化反应; 分光光度法; 土壤

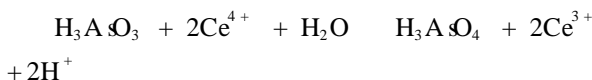
中图分类号: O657.32 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-2009(2010)01-0052-02

碘化物主要存在于自然界的水中, 较高浓度的碘主要存在于海水、工业废水及用碘处理过的水中^[1]。土壤碘污染比空气和水体污染更加隐蔽^[2]。土壤中的碘一般在 10^{-6} ~ 10^{-8} 数量级, 是地壳中的微量元素之一, 其测定方法有催化比色法^[3]、流动注射光度法、离子色谱法^[4]、发射光谱法、中子活化分析、阴极溶出伏安法^[5]、离子选择性电极法^[6-7]等, 这些方法有的需要特殊、昂贵的仪器设备, 难以普及推广; 有的灵敏度较低, 操作繁琐, 耗时长, 不适应土壤中微量碘的测定及批量样品分析。今采用铈铈催化分光光度法^[8]测定土壤中的碘, 不需要特殊仪器, 方法灵敏、准确。

1 试验

1.1 方法原理

采用碱灰化处理试样, 使用碘催化铈铈反应, 反应速度与碘含量成定量关系。



在反应体系中, Ce^{4+} 为黄色, Ce^{3+} 为无色。用分光光度计测量剩余 Ce^{4+} 的吸光值, 碘含量与吸光值对数成线性关系, 据此计算试样中碘含量。

1.2 主要仪器与试剂

日立 V-1800 型紫外分光光度计, 1 cm 比色杯, 日本日立公司; TM-2010P 型马弗炉, 北京美诚科学仪器有限公司; DGG-9140B 型电热控温干燥箱, 上海森信实验仪器厂; QL-901 型混旋器, 江苏海门其林贝尔仪器制造有限公司; 超级恒温水浴箱; 瓷坩埚 (30 mL); 秒表; 比色管; 可调电炉; 分析天平 (精度 0.000 1 g)。

100 mg/L 碘标准贮备液: 准确称取 0.130 8 g

经硅胶干燥 24 h 的碘化钾于烧杯中, 用 2 g/L 氢氧化钠溶液溶解后全量移入 1 000 mL 容量瓶, 稀释至刻度, 置冰箱 (4 ℃) 内可保存 6 个月; 10.0 mg/L 碘标准中间液: 移取 10.0 mL 碘标准贮备液置于 100 mL 容量瓶中, 用 2 g/L 氢氧化钠溶液稀释至刻度, 置冰箱 (4 ℃) 内可保存 3 个月; 碘标准溶液系列: 准确吸取碘标准中间液 0 mL、0.5 mL、1.0 mL、2.0 mL、3.0 mL、4.0 mL、5.0 mL, 分别置于 100 mL 容量瓶中, 用 2 g/L 氢氧化钠溶液稀释至刻度, 配制成 0 μg/L、50.0 μg/L、100 μg/L、200 μg/L、300 μg/L、400 μg/L、500 μg/L 标准溶液系列, 置冰箱 (4 ℃) 内可保存 1 个月; 碳酸钾-氯化钠混合溶液: 称取 30 g 无水碳酸钾和 5 g 氯化钠, 溶于 100 mL 水; 硫酸锌-氯酸钾混合溶液: 称取 5 g 氯酸钾于烧杯中, 加入 100 mL 水, 加热溶解后再加入 10 g 硫酸锌, 搅拌溶解; 亚砷酸溶液: 量取 140 mL 浓硫酸, 缓慢加入盛有 700 mL 水的烧杯中, 烧杯置于冷水浴中以利散热, 冷却后用水稀释至 1 L; 试验所用试剂除浓硫酸、氯化钠、碘化钾为优级纯外, 其余均为分析纯; 试验用水应符合《分析实验室用水规格和试验方法》(GB/T 6682-1992) 中的二级水标准。

1.3 样品制备

准确称取过 40 目筛的风干土样 0.5 g (精确至 0.001 g), 置于瓷坩埚中, 加入 1.5 mL 水 (液体样、匀浆样和标准溶液不需加水), 再加入 1 mL 碳酸钾-氯化钠混合溶液和 1 mL 硫酸锌-氯酸钾混合溶液, 搅拌均匀。将坩埚放入电热干燥箱, 于

收稿日期: 2009-09-04; 修订日期: 2009-12-20

作者简介: 许淑青 (1979—), 女, 甘肃民勤人, 助理工程师, 硕士, 从事环境样品检测工作。

105 干燥 3 h 后,在可调电炉上于 800 W 炭化,炭化时瓷坩埚加盖留缝,直到试样不再冒烟为止(约需 20 min)。将炭化后的试样加盖放入电热高温灰化炉,于 600 继续灰化 4 h,使试样呈现均匀的白色或浅灰白色。待炉温降至室温后取出试样,加入 8 mL 水,静置 1 h,使烧结在坩埚上的灰分充分浸润,然后充分搅拌,使盐类物质溶解,再静置 1 h~4 h,使灰分沉淀完全。

1.4 样品测定

小心吸取上清液 2.0 mL 于试管中,加入 1.5 mL 亚砷酸溶液,使用混旋器充分混匀,放出气体,置 (30 ± 0.2) 恒温水浴箱中温浴 15 min。间隔相同时间 (30 s 或 20 s),依次向各试管加入 0.5 mL 硫酸铈铵溶液,立即使用混旋器混匀后放回水浴箱。待第一根试管反应 30 min 后,每管间隔相同时间依次于 405 nm 波长处,用 1 cm 比色杯,以水为参比,测量吸光值。

2 结果与讨论

2.1 温度的影响

该方法的检测范围为 1.29 ng~250 ng,当室温稳定、高于 20,且测试样品少于 60 个时,为了操作方便,可于室温下测定。在不同的室温条件下,催化反应的速度不同。可使用一个 250 ng 的碘标准管作为监控管,控制加入硫酸铈铵溶液后的反应时间,当反应进行至该监控管的吸光值约为 0.3 时,开始依次测量各试管中样液的吸光值。

2.2 时间的影响

碘含量与反应速度成定量关系,且与吸光值对数成线性反比关系。因此,该方法应严格按照时间要求操作,一次处理样品不宜过多,一般为 60 个。

2.3 标准曲线与检出限

取 7 支 10 mL 比色管,依次加入 0.5 mL 碘标准溶液系列(含碘质量分别为 0 ng, 25 ng, 50 ng, 100 ng, 150 ng, 200 ng, 250 ng),用该方法测定(注意标准系列制备时不需要炭化),绘制标准曲线,回归方程为: $y = 48.3 - 450 \ln x$ / y 为试样中碘的质量 (ng), x 为吸光值,相关系数 $r = 0.999$ 。

根据 IUPAC 的规定,以 20 次空白试验的测定结果确定方法检出限为 2.58 μg/kg。

2.4 精密度试验

用该方法平行测定土壤样品 A 和 B,结果见表 1。

表 1 精密度试验结果 ($n = 5$)

样品	测定均值 m / ng	标准偏差 m / ng	相对标准偏差 / %
A	663	15.1	2.3
B	751	21.9	2.9

2.5 加标回收试验

用该方法测定土壤样品,并做加标回收试验,结果见表 2。

表 2 加标回收试验结果

样品	测定值 m / ng	加标量 m / ng	加标后测定值 m / ng	回收量 m / ng	回收率 / %
1	688	100	771	83.0	83.0
2	672	100	767	95.0	95.0
3	662	100	763	101	101
4	657	100	735	78.0	78.0
5	638	100	717	79.0	79.0
6	641	200	823	182	91.0
7	641	200	864	223	112
8	637	200	870	233	116
9	662	200	841	179	89.5
10	636	200	813	177	88.5

3 结语

用碱灰化处理试样,采用砷铈催化分光光度法测定土壤中的碘,不需要特殊的仪器,方法灵敏度高,检出限低,精密度与准确度均符合要求。

[参考文献]

- [1] 张建萍,沈燕军,谢争,等. 隐色结晶紫法测定水中的碘化物 [J]. 环境监测管理与技术, 2005, 17(6): 34 - 35.
- [2] 李国刚. 中国土壤环境监测的现状、问题与对策 [J]. 环境监测管理与技术, 2005, 17(1): 8 - 11.
- [3] 南京土壤所微量元素组. 土壤和植物中微量元素分析方法 [M]. 北京: 科学出版社, 1979: 266.
- [4] 中国环境监测总站. 土壤元素的近代分析方法 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992: 152.
- [5] 吴世汉. 阴极溶出伏安法同时测定土壤中溴和碘 [J]. 土壤, 1993, 25(2): 108 - 111.
- [6] 俞汝勤. 离子选择性电极分析法 [M]. 北京: 人民教育出版社, 1982: 52 - 55.
- [7] SANCHEZ-PADRENO C, ORTUNO J A. Kinetic-potentiometric determination of iodide with an antimony() coated-wire ion-selective electrode [J]. Analyst (London), 1992, 117(10): 1619 - 1621.
- [8] 中华人民共和国卫生部. WS 302 - 2008 食物中碘的测定 砷铈催化分光光度法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.

本栏目责任编辑 姚朝英