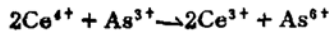


经验介绍

流动注入式催化光度法测定岩矿样品中痕量碘

自1975年Ruzicka与Hansen^[1]提出“流动注入分析法”(Flow Injection Analysis)简称FIA以来,国外进展较快。1979年在荷兰召开了这一技术的专门会议^[2]。而且在理论上也日趋成熟。我们就地球化学工作中对碘有较高的要求,开展了一些工作,效果良好。

方法基于反应



橙红色 无色

但在常温下进行缓慢,而碘离子可以催化这一反应。陈四箴^[3]对这一反应也有过论述。有人将这一反应应用于FIA技术,并最终测定出0.15纳克的碘。我们就该体系应用于FIA技术借光度法测定绝对含碘0.63纳克,检测限达8ppb(峰高0.1v),使用样品溶液63微升。

催化计时法需要反应在一定时间内完成测量,为了获得较高的灵敏度适当地延长管路是必要的。

仪器:匈牙利“Labcr Min”厂产,“Contiflo”牌流动分析仪。由流动型光度计,长图记录仪(使用0.5V满度档),和定比泵三部份组成。

取样器 根据资料^[4],我们自己设计制作,取样体积约63微升。

管路流程图见图1。

试剂配制

硫酸 将优级纯硫酸加热冒烟十分钟,冷却后供所有配制试剂用。

亚砷酸钠溶液 10克三氧化二砷于200毫升去离子水中,加入8克纯氢氧化钠,使其溶清,再加入200毫升水,以酚酞为指示剂,滴加硫酸中和之,并徐徐过量28毫升,再加入25克光谱纯氯化钠,稀释至一升。

硫酸铝钾溶液 7克试剂溶于100毫升水中。

碘的储备液 取干燥碘化钾0.0261克,溶于水中,移入一升容量瓶内,以水稀至刻度,此溶液每毫升含碘20微克,取此溶液25毫升,置入500毫升容量瓶内,水稀至刻度。此溶液每毫升含碘1微克。

碘的工作液用上述每毫升含碘1微克的储备液,

制成0.01~0.05ppm,五个低标准系列及0.1~0.5ppm的高标准系列。步骤如下:吸取一定量碘于50毫升容量瓶中,加入25毫升1N硫酸及5毫升硫酸铝钾溶液,用水稀释至刻度。

硫酸铈铵溶液 16.5克试剂溶于1N硫酸中,并以1N硫酸稀释至一升。

1N硫酸 取处理后的硫酸28毫升,徐徐注入400毫升水中,并稀至一升。

操作方法

称取0.5—1克样品于25毫升比色管中,该管在10毫升处有一刻度,如含碘较高可少取样,加入1N硫酸5毫升,置入沸水浴中,保持30分钟,不断摇动几次。取下,冷却后,加入硫酸铝钾溶液1毫升,用1N硫酸稀释至10毫升,摇匀,放置,待上层溶液澄清后,以取样器取上层清液63微升,进入流动分析仪,进行测定。

实验

1. $[\text{As}^{3+}]/[\text{Ce}^{4+}]$ 比的确定 资料^[4]介绍了两者比应小于5。我们的实验也在这一范围之内,并认为 $[\text{As}^{3+}]$ 的浓度在40~80mM间对结果无影响。我们将 $[\text{As}^{3+}]$ 固定在70mM, $[\text{Ce}^{4+}]$ 则随着浓度的增高,而碘的灵敏度也随之增高。

2. 酸度影响:一般要求这一体系在0.4~1.4N酸度中进行,超过3N灵敏度有所下降。我们使整个系统在1N硫酸中进行。

3. 温度影响:由资料^[4]介绍该体系为一放热反应。而我们观察到 $[\text{As}^{3+}]/[\text{Ce}^{4+}]$ 比在3~4之间,即使无碘催化情况下,随着温度升高 $[\text{Ce}^{4+}]$ 的色泽也有所消褪。而0. Xppm的碘在40℃时绘出峰高约0.65V。如把温度降低至20℃峰高仅0.25V,两者相差一倍多,显然提高温度对碘的测定有利。但过高的温度不易控制,为此我们控制反应温度在37℃左右。这一温度已完全能满足当前地球化学的要求。

讨论

1. 样品分解问题 有关资料认为碘不同于其他卤素,其离子半径较大(2.16 Å)。故不能以同质

类象形式置换OH⁻而进入造岩矿物。除少数碘银矿及碘铜矿以外,酸溶一般可以满足要求。

2. 干扰问题 由于我们采取 1N 硫酸溶样,干扰较少。但氟与铈能形成络合物而导致正误差,我们在溶样后,加入铝4毫克,足以抑止20毫克氟的干扰。Fe²⁺可与Ce⁴⁺构成氧化还原反应,我们加入摩尔盐形式的Fe²⁺,发现100ppmFe²⁺相当于0.2ppm碘的正误差。但用菱铁矿作试验又几乎没有影响。估计这一体系在 1N 硫酸中进行主要以 [As³⁺]与 [Ce⁴⁺]为主导。对一含FeO15%的磁铁矿进行试验,证明 1N 硫酸加热30分钟无[Fe²⁺]浸出。本法允许大量 PO₄³⁻存在, Cl⁻、Br⁻无干扰。资料^[3]阐述了Cl⁻对本体系的增感机理。为了维持碘的催化活性,需

要保持一定Cl⁻的浓度。试验证明亚砷酸钠中使氯化钠保持0.5M左右,与无氯化钠者比较,可使碘的灵敏度提高一倍。银、汞可抑止本体系的催化反应,本法未排除它们的干扰。

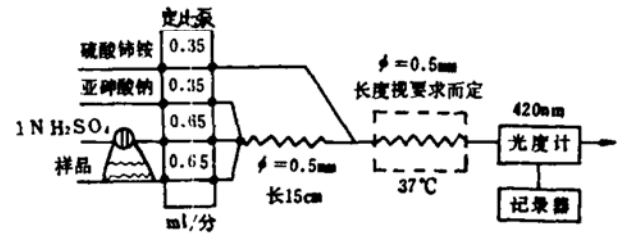


图 1 管路流程图

测定结果及标准回收

表 1

编号	名称	取样 (克)	本法测得结果 (%)	加入碘 μg	理论含碘 μg	测得碘 μg	回收率 %	备注
河北号	磷块岩	0.04	0.0227, 0.0229 0.0232, 0.220, 0.0220					碱熔离子电极法 0.021~0.026%
H-1	超基岩	0.5	平均结果, 0.00019	4	4.95	4.92 5.04	99 102	
H-5	包头铁矿	0.1	平均结果, 0.00143	2	3.43	3.58 3.34	104 97	含氟3%
50	铁矿	0.5	0.00023 0.00022, 0.00025					含FeO11.8%
741	磷灰石	0.5	0.00030 0.00030, 0.00032					含P ₂ O ₅ 5%

参 考 文 献

[1] Ruzicka and Hansen "Flow Injection Analysis" Part I. Anal. Chim. Acta, Vol. 78 (1975) P. 145.

[2] Anal. Chim. Acta. Vol. 114 (1980) 专刊。

[3] 陈四箴"动力方法概况"分析化学1,(1978)。

[4] J. Ruzicka 等Anal. Chim. Acta, Vol. 114 (1980) P. 19.

冶金部天津地质调查所 郅榕元
武汉地质学院77届毕业生 华萍