

催化近场激光热透镜光谱法测定痕量碘

韩 权 阎宏涛* 王亚鑫

(西北大学化学系 西安 710069)

摘 要 基于在弱酸性介质中, 碘催化氯胺 T 氧化孔雀绿而使其褪色的反应, 建立了催化近场激光热透镜光谱法测定痕量碘的新方法。结果表明, 碘浓度在 0~30ng/mL 范围内呈线性关系, 检出限为 0.3ng/mL。方法灵敏度高, 选择性好, 用于食品中痕量碘的测定, 结果满意。

关键词 热透镜光谱法 动力学分析法 碘 孔雀绿 氯胺 T

Determination of Trace Iodine Based on Catalytic Kinetic Reaction by Near Field Laser Thermal Lens Spectrometry

HAN Quan, YAN Hongtao, WANG Yaxin

(Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069)

Abstract A novel method for the determination of trace iodine by catalytic near field laser thermal lens spectrometry has been proposed. It is based on the iodine catalyzed discoloring reaction of malachite green oxidized by chloramine T. The linear range of determination of iodine is 0~30ng/mL. The detection limit is 0.3ng/mL. The method is sensitive and selective, and has been applied for the determination of trace amounts of iodine in food with satisfactory results.

Key words Thermal lens spectrometry, Kinetic method of analysis, Iodine determination, Malachite green, Chloramine T

碘是人体必须的微量元素, 它在体内参与合成甲状腺素, 每一个甲状腺素分子中含有四个碘原子。碘缺乏会导致甲状腺机能亢进, 引起甲状腺肿大, 而且碘在人体大脑发育过程中起着非常重要的作用, 与人体生长发育, 新陈代谢密切相关。因而研究碘的高灵敏度分析方法具有重要意义。

80 年代发展起来的激光热透镜光谱分析法 (TLS) 因其灵敏度较常规分光光度法高 100~1000 倍^[1~2], 已成为对物质微弱吸收测定的有力工具。并已将 TLS 与催化动力学分析法相结合^[3,4], 提出了催化激光热透镜光谱法, 用于某些痕量元素的测定, 获得了极高的灵敏度。本文基于在弱酸性介质中, 碘催化对甲苯磺酰氯胺钠 (氯胺 T) 氧化双 (对-二甲氨基苯基)-苯甲基氯盐 (孔雀绿) 而使其褪色的动力学反应^[8], 建立了催化近场激光热透镜光谱法测定痕量碘的新方法。该方法选择性好, 灵敏度比催化光度法高, 用于食品中痕量碘的测定, 结果满意。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

近场激光热透镜光谱分析仪器装置系自行研制^[5]; TV-1800UV-Vis 分光光度计 (北京普析

韩 权 男, 37 岁, 教授, 从事光谱分析的教学和科研。 *联系人
陕西省自然科学基金资助项目 (99H07)。

2000-12-18 收稿, 2001-02-28 修回

通用仪器有限责任公司); 501 型超级恒温器 (江苏实验仪器厂)。

碘标准溶液: 用干燥的优级纯碘化钾配制成 1.00mg/mL 的储备液, 用时稀释为 $1\mu\text{g/mL}$ 的工作液; $1.0\times 10^{-4}\text{mol/L}$ 孔雀绿溶液; $1.0\times 10^{-4}\text{mol/L}$ 氯胺 T 溶液; 0.01mol/L 盐酸溶液; 0.02mol/L EDTA 溶液; 其余试剂均为分析纯, 水为二次亚沸石英蒸馏水。

1.2 实验方法

在两只 25mL 容量瓶中, 分别加入 1.0mL 孔雀绿溶液, 1.0mL 氯胺 T 溶液和 3.0mL 盐酸溶液, 向其中一只容量瓶中加入适量碘标准溶液 (催化反应), 另一只为非催化反应。水稀释至刻度, 摇匀, 同时放入 $40\pm 0.1^\circ\text{C}$ 恒温水浴中加热 20min , 流水冷却至室温, 用 1cm 样品池, 在近场激光热透镜光谱分析仪器装置上分别测定催化反应和非催化反应的热透镜信号强度 S 和 S_0 , 计算 S_0 与 S 之差值 ΔS ($\Delta S=S_0-S$)。

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱

实验测定了碘催化氯胺 T 氧化孔雀绿的反应及非催化反应的吸收曲线, 如图 1 示。图 1 表明, 非催化反应 (曲线 1) 和催化反应 (曲线 2) 的最大吸收波长均为 618nm , 与所用 He-Ne 激光器的输出波长 632.8nm 接近。痕量碘对氯胺 T 氧化孔雀绿的反应有明显催化作用, 使其褪色反应的速度明显加快, 而且该反应孔雀绿的褪色速度与碘的含量成比例关系。据此, 可以间接地进行痕量碘的分析测定。

2.2 实验条件的选择

2.2.1 孔雀绿用量 孔雀绿用量过高或过低会导致热透镜信号太强或太弱。本实验中, 固定 $1.0\times 10^{-4}\text{mol/L}$ 孔雀绿溶液用量为 1.0mL 。

2.2.2 氯胺 T 用量 氯胺 T 用量对催化反应有较大影响。

氯胺 T 用量过低, 催化作用的效果不明显, 氯胺 T 用量过高, 非催化反应的速度加快。实验表明, 氯胺 T 用量在 $0.75\sim 1.25\text{mL}$ 范围内, ΔS 最大且基本恒定, 实验选用 1.0mL 。

2.2.3 酸度影响 试验表明, 0.01mol/L 盐酸用量在 $2.0\sim 4.0\text{mL}$ 范围内, 非催化反应和催化反应的热透镜信号强度之差 ΔS 最大且基本恒定。实验选用 3.0mL 。

2.3.4 反应温度及反应时间 催化反应中, 温度对反应速度有较大影响。在 30°C 以下, 催化反应缓慢; 在 40°C 以上, 非催化反应速率加快。实验表明, 在 $30\sim 40^\circ\text{C}$ 之间, 催化反应速度随温度上升而明显加快。实验选择加热温度为 40°C 。在此温度下, 随反应时间增加, 非催化反应与催化反应的热透镜信号强度差值 ΔS 值不断增大, 在 $0\sim 25\text{min}$ 范围内 ΔS 与加热时间呈线性关系, 实验选用加热时间为 20min 。在室温下放置 3h , ΔS 值几乎不变, 表明体系十分稳定。

2.3 工作曲线

准确移取不同量的碘标准溶液, 按照上述实验方法测定催化反应和非催化反应的热透镜信

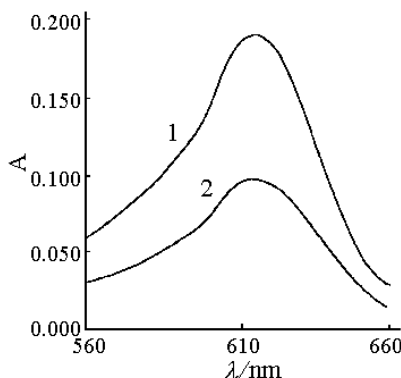


图 1 吸收光谱

1 孔雀绿($4.0\times 10^{-6}\text{mol/L}$)+氯胺 T($4.0\times 10^{-6}\text{mol/L}$); 2 孔雀绿($4.0\times 10^{-6}\text{mol/L}$)+氯胺 T($4.0\times 10^{-6}\text{mol/L}$); I(25ng/mL)

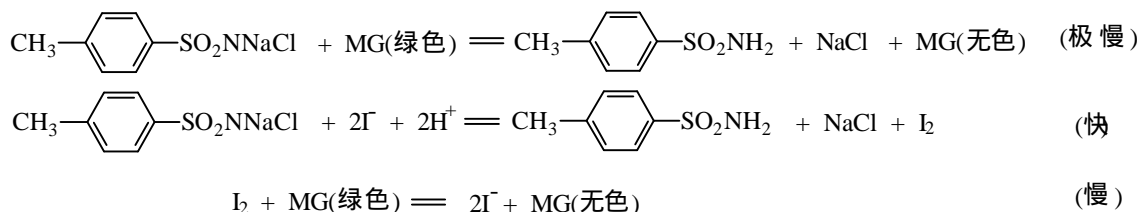
号强度 S 和 S_0 , 计算 $\Delta S = S_0 - S$ 。结果表明, 碘含量在 $0 \sim 30 \text{ ng/mL}$ 范围, ΔS 与碘浓度呈良好线性关系, 线性回归方程为: $\Delta S = 0.02176C(\text{ng/mL}) - 0.00528$, 相关系数 $r = 0.9988$ 。以空白标准偏差的 3 倍计算检出限为 0.3 ng/mL 。与催化光度法 (工作曲线斜率为 0.003714 mL/ng , 检出限为 1.6 ng/mL) 相比, 测定的灵敏度提高近 6 倍。

2.4 共存离子的影响

对 10 ng/mL 碘, 当相对误差 $\pm 5\%$ 时, 4000 倍量的 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NO_3^- ; 2000 倍量的 Zn^{2+} 、 Al^{3+} ; 800 倍量的 Sr^{2+} 、 $\text{As}(\text{III})$ 、 F^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 SiO_3^{2-} ; 400 倍量的 Ba^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} ; 100 倍量 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} ; 50 倍量的 $\text{V}(\text{V})$ 、 $\text{Mo}(\text{VI})$ 、 $\text{W}(\text{VI})$ 、 $\text{Cr}(\text{VI})$; 10 倍量 Hg^{2+} 、 Ag^+ 均不干扰测定。在 $1.5 \text{ mL } 0.02 \text{ mol/L}$ EDTA 存在下, 400 倍量的 Ag^+ 、 Hg^{2+} , 200 倍量的 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 对测定均无干扰。表明该方法具有良好的选择性。

2.5 催化机理

本文所报道的分析方法是基于酸性条件下, 碘催化氯胺 T 氧化孔雀绿的动力学反应。在实验条件下, 氯胺 T 氧化孔雀绿而使其褪色的速率极慢。当有痕量 I^- 存在时, 氯胺 T 能迅速将其氧化为 $\text{I}_2^{[6]}$, 而 I_2 可氧化孔雀绿而使其褪色。反应式如下:



2.6 分析应用

2.6.1 紫菜、海带中碘的测定 按文献^[7, 8], 取紫菜、海带洗净、烘干、粉碎, 分别准确称取紫菜 2.000 g , 海带 0.4000 g 置于两个瓷坩埚中, 并加入 $10 \text{ mL } 2 \text{ mol/L}$ 的 KOH 溶液, 浸泡 10 min , 然后加热至近干, 于 650°C 灼烧 30 min 使样品全部灰白, 冷却后加入少量热水溶解, 以酚酞为指示剂, 用 2 mol/L HCl 溶液中和, 然后加入 $0.5 \text{ mL } 0.1\% \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液, 滤入 50 mL 容量瓶中, 以水定容。取适量滤液按上述实验方法进行测定。

2.6.2 食盐中碘的测定 称取食盐 1.000 g 于瓷坩埚中, 加 20 mL 水溶解, 加入 $1 \text{ mL } 0.1 \text{ mol/L HCl}$ 溶液, $0.5 \text{ mL } 0.1\% \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液反应 10 min , 转入 50 mL 容量瓶中, 以水定容。取适量试液按实验方法进行测定。

上述样品测定结果如表 1 所示。

表 1 食品中碘的测定结果

样品	取样量 /mL	测得碘量 / $\mu\text{g} \cdot 25 \text{ mL}^{-1}$	RSD% ($n=6$)	加入碘量 / $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	测得碘量 / $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	回收率 / $n=6$	样品中碘含量 / $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$
紫菜	0.50	0.213	3.6	0.01	0.019	106.4	10.65
海带	0.25	0.563	2.8	0.01	0.032	97.2	281.5
碘盐	0.50	0.287	2.1	0.01	0.022	101.6	28.7

参考文献

- [1] Dovichi N J. CRC Crit. Anal. Chem., 1987,17,357.
- [2] 陈杭亭, 杜继贤, 汪尔康. 光谱学与光谱分析, 1992, 12(4), 109~116.
- [3] Proskurnin M A, Osipova N V, Kuznetsova V V et al. Analyst, 1996, 121, 419~423.
- [4] 阎宏涛, 杨胜科. 高等学校化学学报, 1996,17(10),1544~1546.
- [5] Yan H T, Tie X. Chinese J. Chem., 2000.18(4), 542~545.
- [6] Verma K K, Gulati A K. Anal. Chem., 1980,52,2336~2338.
- [7] 刘长久, 张 华. 分析化学, 1998,26(2),223~225.
- [8] 李建国, 乔 艳, 魏永前. 分析化学, 1999,27(9),1072~1075.