

流动注射液-液萃取分光光度法测定地质样品中的碘^①

帅 琴^② 向雪云 姚红芬 金泽祥

中国地质大学应用化学系 武汉 430074

摘要 研究了流动注射在线液-液萃取技术,设计了一种既适用于水相又适用于有机相光度分析的流通池,进行了地质样品中痕量碘的在线萃取及光度测定,方法的富集因子 50,富集效率 25,测定样品速度为 30 样次/h,检出限为 3.8 $\mu\text{g/L}$,对于 20 $\mu\text{g/L}$ 的 I^- ,其 $\text{RSD}(n=11)$ 为 1.7%,方法用于水系沉积物和土壤标样中碘的验证,结果与标准值吻合。

关键词 流动注射液-液萃取 分光光度法 碘的测定

流动注射在线液-液萃取技术是现代分离富集技术中较活跃的研究课题之一^[1,2],但目前大多集中于用原子光谱法测定金属元素,对阴离子的研究相对较少。作者试验并设计了在线液-液萃取流路系统和用于光度检测的一种新流通池,并利用溴氧化放大法将 I^- 转化为 IO_3^- ,加入 KI 生成 I_3^- 后被 CCl_4 萃取这一高选择性反应^[3,4],有机相光度法测定了地质样品中的痕量碘。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

IFIS-A 型智能流动注射仪(西安弹簧研究所),721 分光光度计(上海第三分析仪器厂),自制流通池。

碘标准储备液 1 g/L,水溶液,储于棕色容量瓶中,置于暗处保存,用时逐级稀释。

混合熔剂 称取 20 g Na_2CO_3 , 30 g ZnO 于碾钵中碾细、混匀,备用。所用试剂均为优级纯,溶液用去离子水配制。

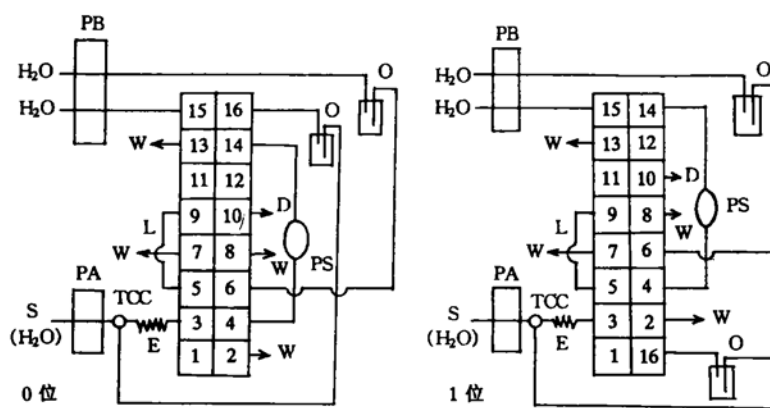


图1 萃取测碘流路图

PA—主泵;PB—副泵;O—置换瓶;TCC—相分离器;E—萃取圈,1.0 mm×5 m;V—八通阀;
PS—重力分相器;L—样品环(有机相);W—废液;D—分光光度计(检测波长 518 nm)。

地矿部八五重点科技项目资助(编号 8505629-2)。

② 帅琴 女,讲师,主要从事流动注射及其联用技术的应用研究。

1.2 实验方法

1.2.1 流路设计及运行程序和功能

用图1所示的FIA流路进行了碘的在线萃取和完成测定,其运行程序和功能如表1所示。泵速与流量关系参见表2。

表1 测碘的操作程序和运行功能

时间 (s)	泵速/ $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$		功 能
	PA	PB	
5	60	0	冲洗管路
2	0	0	PA、PB停,换上样品
80	60	3	采样富集
2	0	0	PA、PB停,将样品换成 H_2O
10	60	0	把E中混合相推入PS,洗掉残留水相
5	0	10	将PS中有机相推入L ^①
15	0	20	将L中有机相推入D,测定

①此步骤阀位为图1中1位,其余各步为0位。

表2 泵速与流量的关系

项 目	泵速/ $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$					
	60	30	20	10	5	3
PA 流量 (mL/min)	12.2	6.1				
PB 流量 (mL/min)			1.2	0.60	0.24	0.14

1.2.2 分析手续

取一定量碘标准溶液于50 mL比色管中,稀释至20 mL,加入1滴甲基橙,用1.2 mol/L H_2SO_4 调至刚变红,再过量5滴,加饱和溴水10滴,放置片刻,加入体积分数为20%的甲酸溶液1 mL,摇匀后加入2 mL ρ (KI)为10 g/L的溶液,稀释至刻度。按图1所示流路和表1运行程序进行测定。

2 结果与讨论

2.1 流通池的设计及分析性能

目前国内市售的流通池多是通用比色池改进而成。由于其进出口接头等处是用胶粘

合成的,若有有机试剂通过极易被溶解,难于进行有机相的测定。笔者用聚四氟乙烯材料加工了U型流通池,两侧压入光学玻璃,并用中空通光螺丝旋紧,进出口处加工成带螺纹接口,克服了现有流通池用胶粘合不利于注入有机溶剂的缺点。通过与商品流通池、普通比色皿进行测试比较(水相),其光学性能有良好的一致性,且具有结构牢固、死体积小、耐腐蚀、易清洗、装拆方便和易于加工等特点。

2.2 流路参数的选择

2.2.1 水相和有机相的流量比选择

取 $\rho(\text{I}^-) = 60 \mu\text{g}/\text{L}$ 的碘溶液,按照实验方法仅改变水相及有机相流量比进行试验。当 Q_w/Q_o 从40变化到90时,吸光度几乎呈线性增加,而当 $Q_w/Q_o > 90$ 时,吸光度已趋于稳定。考虑到样品用量和分析速度,选择 $Q_w:Q_o$ 为90:1。

2.2.2 萃取圈长度的选择

固定 $Q_w:Q_o = 90:1$,按照实验方法,改变萃取圈长度进行实验,当 $L \geq 5 \text{ m}$ 时,信号基本不变,故将内径1.0 mm,长度为5 m的聚四氟乙烯管绕成圈径为2.5 cm的线圈做萃取圈。

2.2.3 样品环的选择

一方面富集后所需的 CCl_4 越少,就越节省富集时间;另一方面 CCl_4 的量又必须满足充满流通池的需要。通过实验,选用80 μL 的样品环,就能满足上述要求,再继续增大样品环容积,吸收信号已趋于稳定,故选定样品环大小为80 μL 。

2.2.4 载流的选择

在FIA光度分析中,由试剂流与载流折射率不同而形成的界面效应,会产生正、负信号叠加在分析信号上^[6],当用水作载流时,会产生很大的测量噪音。为了克服界面效应实现流动注射有机相光度法测定,利用 CCl_4 作载流将样品环中有机相推入检测器中进行

测定,而 CCl_4 可经反萃取回收,循环使用。

在上述的优选条件下,按文献[7]提出的数学模型计算得出本法对 I^- 的富集因子为 50,富集效率达 25。

2.3 化学反应条件的选择

按照实验方法,分别试验了饱和溴水、甲酸和 KI 的用量。实验结果表明,饱和溴水加入量为 10 滴足以将碘离子定量氧化。甲酸用量为 0.5~2.5 mL,其吸光度基本相同,故选甲酸用量为 1 mL。当 KI 用量大于 1 mL 后,吸光度基本稳定,故选 KI 用量为 2 mL。

2.4 干扰试验

用溴水定量氧化 I^- 的放大法,除了对信号放大作用之外,还具有 Br^- 和 Cl^- 不干扰测定的特点^[4]。 Br^- 和 Cl^- 允许存在量高且 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 及大量阳离子也不影响测定。本实验表明,当 I^- 为 20 ng 时, Cl^- 100 μg , SO_4^{2-} 500 μg , PO_4^{3-} 50 μg , NO_2^- 40 μg , Br^- 4 μg , Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 1 mg, Mn^{2+} 0.5 mg, Al^{3+} 2 mg 不干扰测定。

3 应用

3.1 工作曲线

配制 0.20、40、60、80 和 100 $\mu\text{g/L}$ I^- 标准系列溶液,按照实验方法进行测定,实测记录曲线如图 2 所示,所得到的回归方程为:

$A = 0.00181C + 0.001$, 相关系数 0.9996。

对于 20 $\mu\text{g/L}$ I^- 连续测定 11 次, RSD 为 1.7%。对空白连续测定 11 次,求出 $\sigma_{\text{空白}}$, 计算 $\bar{x}_{\text{空白}} + 3\sigma_{\text{空白}}$, 在工作曲线上查出相应质量浓度求得检出限为 3.8 $\mu\text{g/L}$ 。

3.2 样品分析

称取 1.000 g 样品于瓷坩埚中,加入混合熔剂 4 g,拌匀,上层均匀覆盖 1 g 混合熔剂,置于马弗炉中,由低温升至 700 $^{\circ}\text{C}$ 并保温 0.5 h。取出,稍冷后用温水浸出熔块,过滤,用温水洗涤残渣数次,滤液用 50 mL 容量瓶

承接,加 1 滴甲基橙,分别用 6 mol/L 和 1.2 mol/L 的 H_2SO_4 调至刚变红,并过量 5 滴,加饱和溴水 10 滴,放置片刻,加 20% 甲酸 1 mL,摇匀,加入 KI 2 mL,稀释至刻度,摇匀,按实验方法进行测定。



图 2 标准曲线和精密度实测记录图

3.3 分析结果

用本方法测定了土壤、水系沉积物等一级标样中的碘,结果列于表 3,对 GSD-11 和 GBW 07407 进行回收实验,回收率分别为 98% 和 101%。

表 3 碘的分析结果

			$w(\text{I}^-)/10^{-6}$		
试样号	测定值	标准值	试样号	测定值	标准值
GSS-4	9.4	9.6	GSD-11	2.0	2.0
GSS-5	3.8	3.7	GBW 07401	1.9	1.8
GSS-6	19.4	18.8	GBW 07407	19.3	20.0

4 参考文献

- 1 Vlastimil Kuban. Liquid-liquid Extraction Flow Injection Analysis. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 1991, 22(6): 477.
- 2 Lin Soulin, Huang Huiping. The Design of an On-line Flow Injection System with a Gravitational Phase Separator for Flame Atomic Absorption Spectrometry and Its Analytical Performance. *Talanta*. 1993, 40(7): 1077.
- 3 葛力明,肖惠祥. 碘的分析现状. 岩矿测试. 1993, 12(3): 217.
- 4 威廉斯 W J 著,曲长菱,齐大勇,陈乐恬译. 阴离子测定手册. 北京:冶金工业出版社,1987, 509.
- 5 刘棕,肖艳玲. 催化比色测定化探样品中微量碘. 岩矿测试. 1986, 5(3): 193.
- 6 李锦昕,刘国均,马惠昌. 折射率对流动注射峰形影响

- 的研究. 分析科学学报. 1995, 11(1): 23.
- 7 Fang Zhaolun, Dong Liping, Xu Shukun. Critical Evaluation of the Efficiency and Synergistic Effects of Flow Injection Techniques for Sensitivity Enhancement in Flame

Atomic Absorption Spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 1992, 7(2): 293.

(收稿日期: 1995-10-09, 修回日期: 1996-04-25)

The Determination of Iodine in Rocks with Spectrophotometry by Flow Injection On-line Extraction System

Shuai Qin, Xiang Xueyun, Yao Hongfen, Jin Zexiang

(Department of Applied Chemistry, China University of Geosciences, Wuhan, 430074)

A liquid-liquid flow extraction system associated with a specially designed flow through cell suitable for both aqueous and organic spectrophotometric analysis has been developed. The system is applied to on-line solvent extraction separation and spectrophotometric determination of iodine in geological materials. The detection limit is $3.8 \mu\text{g/L}$ for I^- with the precision of 1.7% RSD for $20 \mu\text{g/L}$ of I^- ($n = 11$). The sample throughput is 30/h and the concentration efficiency is 25. The results obtained from the standard reference materials are in good agreement with certified values.

Key words: continuous flow liquid-liquid extraction, iodine, spectrophotometry

中国科学院核心期刊

邮发代号 82-500
CN 11-3763/TP

《计算机与应用化学》

ISSN 1001-4160
CODEN: JYYHE6

欢迎订阅

欢迎投稿

承接广告

《计算机与应用化学》为中国科学院主管的学术刊物, 国内外公开发行。并为国际连续出版物数据系统中国国家中心、国际 CODEN 中心、中国科技期刊管理数据库、中国科学引文数据库、中国科技论文统计与分析等引用。本刊读者对象为相关学科的研究人员、工程技术人员、大专院校教师、研究生、高年级学生。

本刊刊登计算机在化学、化工及相关的冶金、石油、能源、轻工、医药、材料、环保等领域中, 涉及人工智能、过程模拟、分子模型建造及分子图形学、化学计量学及化学化工数据分析、化学结构、反应的加工、过程控制及实验室自动化、计算机化学的方法论、计算机网络、数据库、计算机辅助分子和材料设计及相关学科的软件新技术开发应用的研究论文、简报、简讯、技术报告及综述。本刊刊登英文摘要。

《计算机与应用化学》中文季刊, 16 开本, 2.5、8 及 11 月 28 日出版, 定价 5.00 元/册, 全年 20.00 元。漏订者请于每期出版前 1 个月与本编辑部联系, 或直接汇款并在附言处注明所需刊期。联系地址: 北京市海淀区中关村北 2 条 1 号, 邮政编码: 100080, 联系人: 王红, 电话: 62554574。