

碘离子选择电极的试制及其在有机 碘化物微量分析中的应用*

王 昌 益

(云南省化工研究所有机微量分析小组)

提出氧瓶分解-碘离子选择电极法用于有机碘化物中碘的微量分析。方法简便、快速, 终点突跃, 绝对误差小, 氮、氟、硫、磷、砷等元素不干扰测定。

碘离子选择电极^[1~4]能在碘离子活度 $5 \times 10^{-7} \sim 10^{-1} M$ 的大范围内给以 Nernst 线性响应关系, 并能在许多其他离子存在下, 对碘离子具有高度选择性; 既能用作碘离子的直接测量, 也能在电位滴定中作为终点指示者, 其终点约有 300 毫伏的突跃^[1]。

有机碘元素微量分析, 目前仍多采用氧瓶分解-汞液滴定法^[5~7]。其操作需在汞液滴定前保持溶液高比例的醇介质并调节溶液至一定 pH 值, 其滴定终点的明显性及方法的准确度较同方法的有机氯、溴测定^[8]为差。

我们遵照“自力更生”精神, 自制成碘离子选择电极, 电极性能测试良好。并首次提出氧瓶分解-碘离子选择电极法用于有机碘元素微量分析, 方法较氧瓶分解-汞液滴定法简便快速、终点突跃, 绝对误差 $\pm 0.2\%$, 化合物中的氮、氟、硫、磷、砷等元素不干扰测定。

实 验

仪器及试剂

1. 碘离子选择电极的制备 (1) 碘化银薄膜: 100 毫升 0.1 N 重结晶碘化钾在不断搅拌下逐滴加入约 100 毫升 0.1 N 重结晶硝酸银至等当点(产生明显的黄色沉淀)。抽滤溶液, 用去离子水洗沉淀三十次以上。沉淀于 100°C 下干燥, 再在玛瑙研钵中充分研细, 于 15 吨/厘米²压模(直径 12 毫米)内压 10 分钟, 得黄亮色强度较高的 1.3 毫米厚的碘化银薄膜; (2) 内参考电极: 将直径 0.5 毫米银丝作阳极, 铂丝作阴极, 在 2 伏直流电源、0.2 毫安电流下电解 0.3 M 碘化钾溶液 12 小时, 银丝表面形成一层黄色碘化银; (3) 内溶液: $10^{-3} M$ 碘化钾溶液。

2. 外参考电极的制备 4.6 克重结晶硝酸钾、0.3 克琼胶和 10 毫升去离子水微微加热成清彻溶液, 灌入 217 型甘汞电极(上海第二分析仪器厂)套筒内, 再插入充有饱和硝酸钾溶液的内管, 冷却后即成外参考电极。

3. 电极系统组成电池 $Ag/AgI | KI(10^{-3} M) | AgI \text{ 薄膜} | \text{测试液样} | SCE \text{ (硝酸钾盐)}$

* 1976 年 11 月 1 日收到。

桥)。

4. pH 计 丹麦 22 型辐射计。

5. 氧瓶分解法的吸收溶液 按照 Childs 等对氧瓶分解法机理的研究^[9], 采用 2% 硫酸胍水溶液。

6. 5 毫升微量滴定管。

7. 去离子水 用电导仪测量其值应大于 1 兆欧。

碘离子选择电极的性能测试

1. 电极的线性关系与斜率 电极对 $10^{-7} \sim 10^{-1} M$ 碘离子溶液响应符合 Nernst 线性关系; 电极平均斜率为 58.8 毫伏/pI (溶液 $23.5^{\circ}C$)。与理论值符合, 结果见图 1。

2. 电位滴定 典型的电位滴定曲线是用 0.005 N 硝酸银溶液滴定约含 3 毫克碘化钾的 30 毫升水溶液, 终点约于有 300 毫伏突跃 (图 2)。

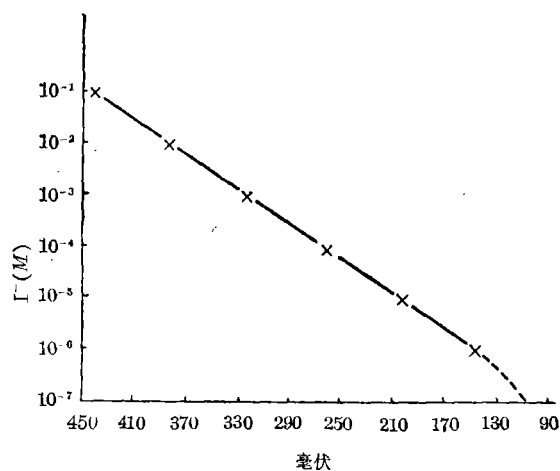


图1 碘离子选择电极响应的线性关系与斜率

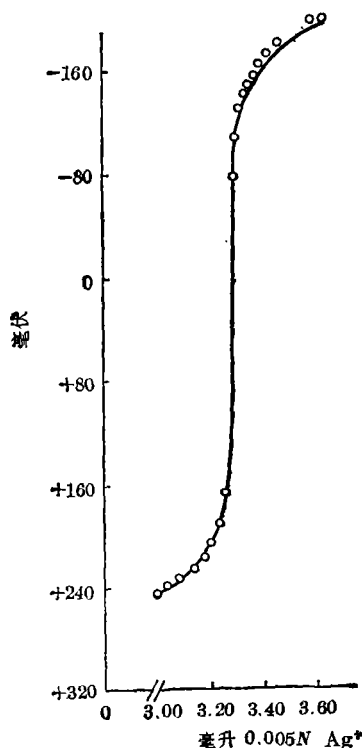


图2 碘离子选择电极的电位滴定曲线

0.005 N 硝酸银标准溶液的标定

在微量天平上准确称取 3~4 毫克重结晶碘化钾, 加去离子水 30 毫升溶解, 在电磁搅拌下以 0.005 N 硝酸银标准溶液滴定至毫伏值突变为终点。

分析操作

在微量天平上准确称取 3~7 毫克有机碘样品, 吸收溶液为 10 毫升 2% 硫酸胍水溶液。氧瓶分解法燃烧样品并吸收产物后, 以约 25 毫升去离子水冲洗瓶塞、铂丝并转移溶液于 50 毫升烧杯内, 在电磁搅拌下以 0.005 N 硝酸银标准溶液滴定至毫伏值突变为终点。空白值约 0.02 毫升。

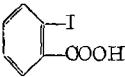
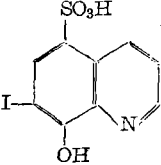
结 果 与 讨 论

(1) 新制成的碘离子选择电极需于 $10^{-3}M$ 碘化钾溶液中浸泡 4 小时, 用水洗净, 滤纸吸干薄膜, 干置之。测试前, 将电极浸泡于去离子水中 1 小时。

(2) 碘离子选择电极在用过一段时间后, 薄膜表面粘附一些碘化银沉淀, 可用金相砂纸轻磨表面, 再以棉花签沾四氢呋喃小心擦拭表面, 用去离子水洗净后又可重新使用。

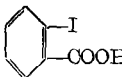
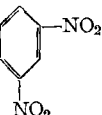
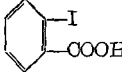
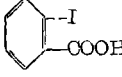
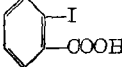
(3) 表 1 的分析结果表明绝对误差为 $\pm 0.2\%$, 符合于有机碘元素微量分析惯例的要求(绝对误差为 $\pm 0.3\%$)。

表 1 有机碘的分析结果

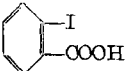
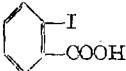
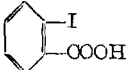
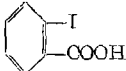
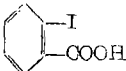
有 机 碘 化 合 物	理 论 值 (%)	实 测 值 (%)	绝 对 误 差 (%)
	51.17	51.09 51.19 51.35 51.10 51.16	-0.08 +0.02 +0.18 -0.07 -0.01
$(C_4H_9)_4NI$	34.35	34.36 34.35	+0.01 ± 0.00
CH_3CH_2I	81.35	81.15 81.28	-0.20 -0.07
	36.14	35.95 35.93	-0.19 -0.21

(4) 化合物中的氮、氟、硫、磷、砷等元素不干扰本方法对碘的测定。碘化银薄膜电极对 X^- 的选择次序是 $I^- > Br^- > Cl^-$ ^[3], 应用碘电极电位滴定于有机碘微量分析, 溴的干扰严重, 氯则稍有干扰(表 2)。

表 2 各种元素对测定有机碘含量的干扰

样 品	理 论 值 (%)	实 测 值 (%)	绝 对 误 差 (%)
 + 	51.17	51.28	+0.11
 + $CF_3C_6H_4COOH$		51.28	+0.11
 + $(C_6H_5CH_2S)_2$		51.21	+0.04
 + $(C_6H_5)_3P$		51.20	+0.03

(续表)

样 品	理 论 值 (%)	实 测 值 (%)	绝 对 误 差 (%)
 + $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}(\text{OH})_2$	51.17	51.15	-0.02
 + C_6Cl_6		51.82	+0.65
 + C_6Cl_6		51.76	+0.59
 + $\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$		55.58	+4.41
 + $\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$		56.26	+5.09

参 考 资 料

- [1] G. A. Rechnitz, M. R. Kresz, S. B. Zamochnick, *Anal. Chem.* **38**, 973(1966).
 [2] E. Pungor, K. Tóth, *Analyst* **95**, 625(1970).
 [3] G. A. Rechnitz, M. R. Kresz, *Anal. Chem.* **38**, 1786(1966).
 [4] E. Pungor, *Anal. Chem.* **39**(13), 28A(1967).
 [5] D. Pitre, M. Grandi, *Mikrochim. Acta* 347(1967).
 [6] В. И. Скороdorатова, Ю. И. Фаерштейн, Г. А. Кравченко, *Ж. Анал. Хим.* **23**, 1876(1968).
 [7] E. A. Lalancette, D. M. Lukaszewski, A. Steyermark, *Microchem. J.* **17**, 665(1972).
 [8] 王昌益, 段惠, 蔡希琰, *化学通报* 245(1962).
 [9] C. E. Childs, E. E. Meyers, J. Cheng, E. Laframboise, R. B. Balodis, *Microchem. J.* **7**, 266(1963).

PREPARATION OF IODINE ION-SELECTIVE ELECTRODE AND ITS APPLICATION ON MICROANALYSIS OF ORGANIC IODINE

WANG CHANG-YI

(Institute of Chemical Industries, Microanalysis of Organic Compounds Group, Yunnan Province)

ABSTRACT

The oxygen flask method in combination with the iodine ion-selective electrode is presented for microanalysis of organic iodine compounds. This method has the advantages of being facile and rapid with sharp end-point and a low absolute error. The presence of N, F, S, P and As do not interfere with the iodine determination.