

基于与酚红反应-分光光度法测定高碘卤水中溴

贺茂勇^{1,2}, 肖应凯^{1*}, 马云麒¹, 张艳灵^{1,2}, 王秀芳¹, 肖 军^{2,3}, 魏海珍¹

(1. 中国科学院 青海盐湖研究所 中国科学院盐湖资源与化学重点实验室, 西宁 810008;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039; 3. 中国科学院 地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002)

中图分类号: O657.31

文献标志码: B

文章编号: 1001-4020(2009)12-1442-02

溴广泛存在于自然界和人的生活中, 溴还是人体必需的微量元素^[1]。溴离子的存在可以反应河口水系的分布, 或者帮助发现油田和盐矿。因此地球化学领域的盐矿、油田水中溴的测定具有一定的实际意义。目前溴的测定有很多方法, 包括容量法、分光光度法、催化动力学法、色谱法、电化学分析法、电感耦合等离子体质谱法以及中子活化等^[1-3]。其中分光光度法测定溴仍以其仪器简单、操作容易、测试快速、成本廉价的优势占据重要的地位。分光光度法测溴主要包括溴酚红分光光度法、溴代荧光素分光光度法和品红硫酸分光光度法。其中溴代荧光素分光光度法由于氯离子的干扰无法得到准确的结果, 品红硫酸分光光度法精密度比较差, 因此, GB 8538.38-1987 标准规定用溴酚红分光光度法测定溴。

盐矿、油田水中溴的分光光度法测定时, 碘离子的浓度相对比较^[4]。碘离子是否影响测定结果, 一直以来没有定论^[4-6]。本工作基于与酚红反应-分光光度法测定高碘卤水中溴时, 碘离子的干扰进行了试验。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

TU-1810 紫外可见分光光度计。

酚红溶液: $0.24 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; 氯胺 T 溶液: $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; 硫代硫酸钠溶液: $25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; Br^- 标准储备溶液: $1.00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; 氯化钠溶液: $200 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; 碘离子标准储备溶液: $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

所用试剂中乙酸钠、溴化钠、碘化钾、氯化钠为优级纯, 试剂均为分析纯, 水为二次蒸馏水。

1.2 试验方法

移取溴离子标准溶液于 25 mL 容量瓶中, 用去离子水稀释至约 10 mL, 加入 pH 3.9 乙酸-乙酸钠缓冲溶液 2.00 mL, $200 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化钠溶液 1.00 mL, $0.24 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 酚红溶液 0.20 mL, 充分摇匀, 加入 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯胺 T 溶液 0.50 mL, 摇动 1 min, 立即加入 $25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫代硫酸钠溶液 0.50 mL, 摇动 15 s, 用去离子水定容、摇匀。10 min 后以试剂空白作参比, 用 1 cm 比色皿, 于 590 nm 波长处测定吸光度, 并以溴离子浓度为横坐标, 吸光度为纵坐标绘制标准曲线。

2 结果与讨论

2.1 方法原理

溴离子易被氯胺 T (CT) 氧化为单质溴。单质溴与酚红 (PR) 反应形成四溴酚红 (BPB), 溶液的颜色随溴离子浓度不同而呈黄绿色至紫红色, 用分光光度法定量测定。这个过程可以用下面的方程表示:



其中 (O) 代表氯胺 T 的氧化形式、(R) 代表氯胺 T 的还原形式。

2.2 吸收光谱

按试验方法, 取 $15 \mu\text{g}$ 溴离子、 $15 \mu\text{g}$ 碘离子标准溶液以及溴和碘离子混合标准溶液 (含 Br^- 、 I^- $15 \mu\text{g}$) 于 25 mL 容量瓶中, 氧化 10 min 后, 在 400~650 nm 波长之间每隔 2 nm 进行扫描, 吸收光谱见图 1。

试验结果表明: 只含碘离子的溶液经氯胺 T 氧化后, 酚红溶液没有颜色变化, 在 400~650 nm 波长范围内扫描吸收峰, 吸光度基本都在零点, 据此推断碘离子没有与酚红反应, 或反应了在该波段没有吸收。这两种情况都不影响溴离子的测定。只含溴

收稿日期: 2008-09-04

* 联系人

• 1442 •

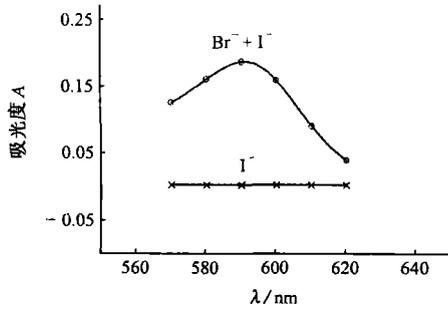


图1 吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectrum

离子标准溶液和加入有碘离子的溴离子标准溶液,氧化后溶液的颜色基本一样,在400~650 nm波长之间每隔2 nm扫描吸收峰的结果也基本一致,选择溴离子的测定波长为590 nm。

2.3 碘离子的干扰试验

按试验方法,分别移取15, 20 μg 溴离子标准溶液于25 mL容量瓶中,再加入不同量的碘离子标准溶液,测定吸光度。

试验结果表明:碘离子、溴离子的质量比在0~1之间时,溴离子的吸光度和标准溶液的吸光度基本一样,碘离子的存在对溴离子的测定没有干扰。

当溶液中含有碘离子时,因为碘离子的还原性比溴离子的强,氯胺T优先氧化碘离子生成单质碘,过量的氯胺T再和溶液中的溴离子反应。氧化后的溶液可使淀粉试纸变蓝,也说明氧化过程中有单质碘的生成。这种情况时,氯胺T的量将被碘离子消耗。

2.4 标准曲线

按试验方法对一系列溴离子标准溶液进行测定。溴离子的质量浓度在0.144~1.6 mg · L⁻¹范

围内呈线性,线性回归方程为 $\Delta A = -0.0271 + 0.0075\rho$,相关系数为0.9998。

2.5 样品分析

按试验方法对海水和南翼山油田水进行测定,同时加入标准溶液进行回收试验,结果见表1。

表1 样品分析结果及加标回收率结果(n=5)

Tab. 1 Analytical results of sample and recovery test

| 样品 | 测定值 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ | 标准加入量 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ | 测得总量 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ | 回收率 /% | RSD /% |
|-----|---|---|--|-----------|-----------|
| 海水 | 64.85 | 20 | 84.97 | 100.6 | 0.191 |
| 油田水 | 75.23 | 20 | 95.53 | 101.5 | 0.016 |

参考文献:

[1] VAN STADEN J F, MULAUDZI L V, STEFAN R I. On-line speciation of bromine and bromide using sequential injection analysis with spectrophotometric detection[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2003,375:1074-1082.

[2] HUANG M D, BECKER-ROSS H. High-resolution continuum source electrothermal absorption spectrometry of AlBr and CaBr for the determination of bromine[J]. Spectrochimica Acta Part B, 2008,63:566-570.

[3] 冯素玲,张桂恩. 动力学荧光法测定溴离子的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 1997,17(4):104-109.

[4] 陈玉锋. 油田水中溴、碘离子的分析方法的改进和研究[D]. 青海:青海盐湖所, 2007.

[5] 齐大勇,曲长菱,周天泽. 海水中溴的光度法测定的改进[J]. 海洋科学, 1981,4:28-31.

[6] 樊建芬,黄少珠. 微量溴的氧化光度法测定[J]. 分析试验室, 1992,11(4):33-34.

(上接第1441页)

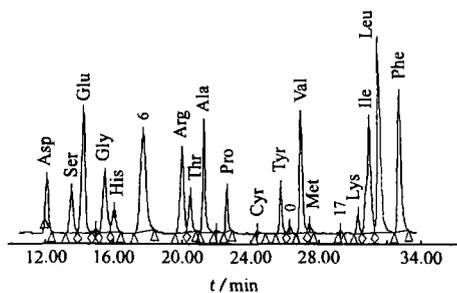


图2 灰叶胡杨花粉样品中17种氨基酸的色谱图

Fig. 2 Chromatogram of 17 kinds of amino acids in pollen of *populus pruinosa*

参考文献:

[1] 刘焱心. 中国沙漠植物志:第一卷[M]. 北京:科学出版社, 1985:250.

[2] 李志军,于军,徐崇志,等. 胡杨、灰叶胡杨花粉成分及生活力的比较研究[J]. 武汉植物学研究, 2002, 20(6):453-45.

[3] 姜雯,王棘. 柱前衍生化-反相高效液相色谱法测定蛋白粉中氨基酸的含量[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(2):280-282.

[4] 侯松媚,孙敬,何红波,等. AQC柱前衍生反相高效液相色谱法测定土壤中氨基酸[J]. 分析化学, 2006, 34(10):1395-1400.