

海水中溴的光度法测定的改进

齐大勇 曲长菱 周天泽

(中国科学院环境化学所)

海水中溴的测定,迄今多用量法^[1A]。考虑到具体样品中溴含量的起伏,提出更低检出限的方法是有意义的,故光度法也早被建议使用^[2]。该法灵敏、简易,但准确度稍逊。近年来溴的比色测定法研究日多^[3],对小量溴的测定,酚红法常受推荐^[4]。此法可在大量 Cl^- 存在下测 Br^- ,但空白值高,氧化时间要严格控制,结果重现性差,长期未见用于海水分析。我们运用酚红法测海水中的 Br^- 时,加入表面活性剂十八烷基苄基二甲基氯化铵,结果可提高该法灵敏度,效果也比较理想。该法不但适宜于一般海水样品,而且对浅海区或某些江河入海处的低含量样品也似适宜。有关试验条件及结果报告如下。

一、实验部分

1. 试剂和仪器:主要试剂有以下几种:

溴标准液:准确称取溴化钾(分析纯)0.1490克溶于水,在100毫升容量瓶中定容,此溶液1毫升含 Br^- 1.00毫克。使用时,将其稀释到每毫升含5微克 Br^- 。

醋酸盐缓冲液:取68克三水醋酸钠加30毫

升冰醋酸,用水稀释至1升,pH值为4.6—4.7。

酚红溶液:取21.0毫克酚红的钠盐溶于水,稀释至100毫升。

氯胺T:取50毫克氯胺T溶于100毫升水,貯于棕色瓶中,置于冷暗处,一般可用两星期。

硫代硫酸钠(2M):取49.6克五水合硫代硫酸钠,用煮沸而冷却的蒸馏水稀释至100毫升。

十八烷基苄基二甲基氯化铵:1%乙醇溶液。

上述药品均为北京化工厂出品,蒸馏水系市售品,经离子交换后电阻在50万欧以上。

仪器为72型分光光度计和雷磁25型pH计。

2. 一般操作步骤:绘制标准曲线,要在10毫升容量瓶中,加适量含 Br^- (1—20微克)的标准溶液,加水约8毫升,再加醋酸盐缓冲液0.4毫升、酚红0.1毫升,摇匀;然后加氯胺T0.2毫升,摇荡,放置5分钟后,加硫代硫酸钠溶液0.1毫升,摇匀;加表面活性剂十八烷基苄基二甲基氯化铵溶液0.2毫升,稀释至刻度后摇匀;于607纳米波长处、1厘米比色池中,在72型分光光度计上测吸光度。用所得结

污染既不普遍,也不严重。

二、检出的样品绝大部分位于渤、黄海海域。说明我国北部海域中 ^{65}Zn 的含量较南部海域高,这与我国核能的实际利用状况基本符合。

三、鱼类可食部分 ^{65}Zn 的含量较甲壳类、藻类和软体动物类可食部分 ^{65}Zn 的含量低,甲壳类、藻类 ^{65}Zn 的含量较高。因此,监测海洋中 ^{65}Zn 的污染可以甲壳类或藻类作为指示生物。

四、少数样品 ^{65}Zn 的含量较高。青岛杂色

蛤 ^{65}Zn 的含量最高,高达 $1.1 \times 10^2 \text{ pCi/kg}$,该样品中 ^{137}Cs 、 ^{55}Fe 的含量亦远远高于其他海产食品,这可能是由于青岛附近有污染源所致。关于这方面的问题,尚待进一步研究。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院原子能研究所, 1959。放射性同位素应用知识。科学出版社。
- [2] 中国科学院原子能研究所, 1978。辐射防护监测技术汇编。原子能出版社。
- [3] 阪井英次、五藤博, 1966。原子力工业12(7):67。

果对 Br^- 作标准曲线,如图1。

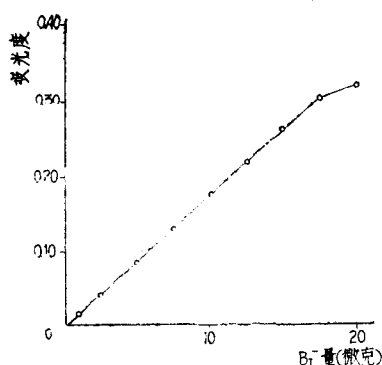


图1 标准曲线

测定样品,须在10毫升容量瓶中,准确移入处理好的海水样品1.00或2.00毫升(视含 Br^- 量而定,总含 Br^- 量不宜超过15微克),用稀氢氧化钠溶液调节pH至6—7,然后按标准曲线绘制的相应步骤显色和测量吸光值。由所得结果在标准曲线上查出相应 Br^- 量,从而算出样品中 Br^- 的含量。

二、结果及讨论

按一般操作步骤,在10毫升容量瓶中加入10.0微克 Br^- ,改变相应条件进行实验,结果如下:

1. 吸收光谱: 分别对空白、7.5微克 Br^- 、15.0微克 Br^- ,以水为参比测量,得吸收曲线如图2。

从图2可知,有色物吸收峰在605—610纳米波长处,后续实验选用607纳米,此时试剂空白值亦较低(约0.002)。

溴与酚红的反应已有详细研究。 Br^- 被氯胺T($\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2\text{NClNa}$)氧化成 Br_2 ,再与酚红作用生成溴酚蓝。在加入阳离子表面活性剂后,我们预期,阴离子型的溴酚蓝将与之作用,从而改变离子状态,引起吸收波长和吸光度的改变。实验表明,原来的溴酚蓝吸收峰在590纳米处,在加入氯化铵型的阳离子表面活性剂后,吸收峰约红移20纳米。

2. 表面活性剂选择: 对阳性、阴性和非

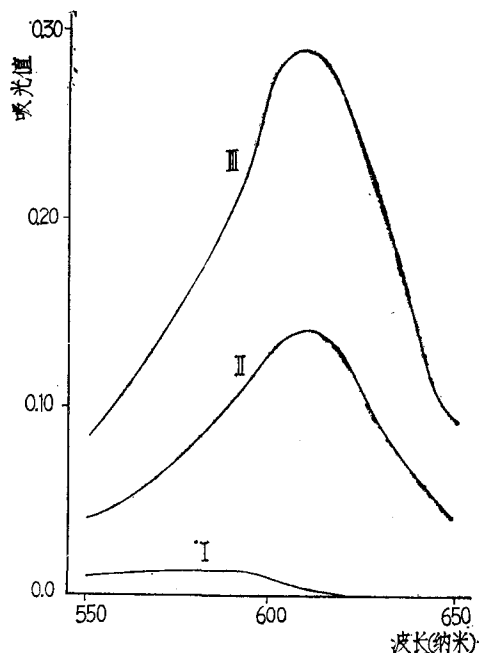


图2 吸收曲线

离子型表面活性剂共七种进行试验,并与不加时进行对比。发现用十二烷基硫酸钠、曲力通X-100、动物胶及聚乙烯醇时,吸光值与不加时差别不大(0.075—0.095);不加表面活性剂时,结果波动严重(0.070—0.110),主要原因在于空白随时间变动太大(在测量的几分钟内从0.080变至0.380);加入阳离子表面活性剂如Zephiramine、十四烷基苄基二甲基氯化铵和十八烷基苄基二甲基氯化铵时,吸光值分别提高到0.152、0.150和0.170,尤以后者为佳。故选用十八烷基苄基二甲基氯化铵进行以后的实验。本实验所用的各种表面活性剂均配成为1%的乙醇或水溶液0.2毫升。

实验证明,所选定的表面活性剂溶液用量在0.1—0.4毫升间,结果稳定;用量少结果偏低;用量太大,放置时间长产生浑浊。以选用0.2毫升为宜。

3. 酚红用量: 用0.020%的酚红溶液试验,0.075—0.20毫升内结果稳定,后续实验选用0.10毫升。酚红量太高,可能生成二溴取代物,使吸光度偏低;酚红量太低,即溴量相对增高,产物部分被漂白。我们注意到,如不

加表面活性剂, 在 Br^- 为5微克以下时, 结果显著偏低, 使标准曲线出现折点, 其原因可能是生成二溴取代物或进行其他副反应; 加了表面活性剂, 酚红用量减至不加时的四分之一, 基本上无过量, 从而减少了副反应, 改善线性关系。

4. 氯胺T用量: 将氯胺T配成0.050%的溶液进行试验, 用量在0.1—0.2毫升内结果稳定; 用量太少, 氧化不完全, 溴的释出受阻; 用量过多, 在下一步加入硫代硫酸钠后出现浑浊。选用0.15或0.2毫升均可。如氯胺T质量不好, 会引起很多副反应^[3], 故对每批试剂, 最好专门试验, 求出其适宜用量。配好的溶液贮存于冰箱中, 一般可用1—2星期。

5. 氧化时间: 在原酚红法中, 氧化时间是一重要条件, 必须严格控制在 20 ± 0.5 分钟内。本法在引入表面活性剂后, 对此有显著改善。吸光值在加入氯胺T后1—20分钟内均稳定, 故以放置3—5分钟即中止氧化为宜。

6. pH值影响: 显色剂酚红及反应产物溴酚蓝均为酸碱指示剂, 前者在 $\text{pH} 6.4-8.0$ 时由黄变红, 后者在 $\text{pH} 3.2-4.6$ 时由黄变蓝紫, 故应注意介质的pH值。实验表明, 在 $\text{pH} 4.5-5.5$ 范围内, 吸光值几乎一致, pH低于4.0或高于6.0均显著降低。酸度太高, 加硫代硫酸钠后因释出硫而使水样浑浊。已知溴离子的氧化成溴和酚红的溴化均在氯胺T存在下进行, 其适宜pH为 $5.0-5.4$ ^[3]。此时两步反应同时进行, 条件易掌握。曾试验过多种缓冲体系如苯二酸氢钾、磷酸盐等, 易生浑浊, 以用醋酸介质为好。实验证明, 使用pH为4.68的醋酸盐缓冲液在0.1—1.0毫升内, 结果稳定, 后续实验用0.40毫升。

7. 温度影响: 分别用冰冷却及水浴加热, 研究了加入氯胺T的氧化及溴化发色的温度影响(硫代硫酸钠及表面活性剂仍在常温下加入)。在 $15-60^\circ\text{C}$ 范围内结果稳定; 10°C 以下出现浑浊, 系表面活性剂释出所致; 80°C 以上吸光值显著降低。反应通常在室温下进行即可。

8. 硫代硫酸钠用量影响: 加入硫代硫酸钠是为了除去过量的氯胺T, 中止其氧化反

应。2M的溶液在0.15毫升以内, 结果稳定, 过此则出现硫的浑浊。常用0.10毫升。

9. 产物稳定时间: 加入表面活性剂后, 生成的蓝色物在24小时内稳定。

10. 干扰及其消除: 本法的优点是, 可在 10^5 倍的 Cl^- 存在下测 Br^- 。此外, 允许柠檬酸钠、酒石酸钠在100毫克; NO_3^- 、 F^- 、 Ac^- 、 SO_4^{2-} 在10—100毫克; PO_4^{3-} 、 CO_3^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 ClO_4^- 在1—10毫克; Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ba^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 、 NH_4^+ 、 Mo^{6+} 在1.0毫克; Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Sn^{4+} 、 Hg^{2+} 在0.1毫克。(阴离子均加入钠盐; 阳离子均用氯化物) 试验时, Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Sn^{4+} 等需加酒石酸或柠檬酸盐络合, 以防沉淀。

I^- 、 NO_2^- 干扰本法测 Br^- , 大量有机物亦有影响。加过量硫酸使酸度为1N, 加热煮沸5分钟即可消除(Br^- 回收率达98%) 除1.0毫克 NO_2^- 的干扰; 加入过量 NaNO_2 , 在酸性溶液中使 I^- 成 I_2 释出再煮沸, 可除去 I^- 的干扰。对100微克 I^- , 加 NaNO_2 1.0毫克, 加硫酸使酸度为1N, 煮沸5分钟, 两种干扰均可消除。

当 Br^- 浓度为20ppm, 硫酸浓度分别为1、2、3、4N时, 煮沸10分钟无损失。在2N硫酸中, 分别煮沸5、10、20、30分钟均无损失。故在消除 I^- 或 NO_2^- 干扰时, 均使用1N硫酸煮沸5分钟。由于测 Br^- 的其他方法都可受 I^- 及 NO_2^- 的干扰, 故上述讨论似可提供方便。

有机物如酚等太多, 或样品受油污染以及有色时, 宜用石油醚振荡提取, 此时 Br^- 仍留在水相。

三、样品分析

为防止海水样品中可能存在的 I^- 干扰, 最好进行下述预处理, (如确无干扰, 当然可省去) 取海水5.00毫升置于50毫升烧杯中, 加6N硫酸5毫升, 加 NaNO_2 溶液(浓度为每毫升1.0毫克 NO_2^-) 1毫升或适量, 使之足以与 I^- 反应而稍过量, 加水至总体积为30毫升。搅拌均匀, 此时如有 I_2 释出当显淡黄色。加热煮沸5分钟除去游离 I_2 及使亚硝酸盐分解。冷却后,

将溶液定量移入50毫升容量瓶中,用蒸馏水定容,摇匀备用。

1. 准确度试验: 用本法测人工海水与碘量法对照,以考察本法准确度。人工海水系照 Subow (1931) 法配制^[1B], Br⁻浓度为64.4 ppm。试验结果如表1。

表1 人工海水中Br⁻量的测定结果

测定次号	加 Br ⁻ 量 (微克)	测得 Br ⁻ 量 (微克)	Br ⁻ 含量 (ppm)	Br ⁻ 回收率 (%)
1	0	6.45	64.0	
2	0	6.30		
3	0	6.40		
4	10.0	16.4		100
5	10.0	16.9		105
6	10.0	16.1		97

此样品用碘量法测定^[1A], 三次结果Br⁻含量为: 64.4、63.9、64.2(ppm), 平均64.1。用本法所测定人工海水中 Br⁻ 的含量与碘量法所得的数据相近; 加入 Br⁻得到的回收率在 97—105%。

2. 精密度试验: 分别对标准溶液、海水样品以及海水样加入一定量 Br⁻, 进行 7 次以

表2 Br⁻测定的精密度结果

测定次号	Br ⁻ 标准溶液 (10微克, 吸光值)	海水样品 (吸光值)	海水样加 Br ⁻ 回收率 (%)
1	0.170	0.200	98
2	0.177	0.199	100
3	0.177	0.207	102
4	0.173	0.206	100
5	0.171	0.214	103
6	0.170	0.210	98
7	0.171	0.209	96
8	0.173	0.205	102
9	0.173	0.210	
10	0.171	0.209	
11	0.171	0.215	
平均值 X	0.173	0.208	100
标准偏差 σ	±0.00132	±0.005	±2.4
变异系数 (%)	±0.76	±2.4	±2.4

上测定, 计算其变异系数, 结果如表2。

由表2得知, 对标准液, 精密度在 1% 以内; 对海水样及加标准的样品, 精密度在 3% 以内。用72型分光光度计得到此结果, 应认为该法尚称满意。

3. 几种海水样品的分析结果: 分别对几种海水样品进行分析, 结果如表3。

表3 几种海水中Br⁻含量测定结果

样品编号	测得 Br ⁻ 量 (ppm)	平均值 (ppm)	加 Br ⁻ 回收率 (%)	碘量法结果 (ppm)	平均值
I	62	62.5	98	61.8	62.1
	64		100	62.1	
	60		102	62.3	
	64		100		
II	63	63.3	96	63.4	63.3
	64		99	63.5	
	63		94	63.1	
III	18	18	98		
	18		101		
	18				
IV	59	60.5	102	59.1	59.4
	62		99	60.0	
				59.1	
V	69	70.5	103		
	72		101		
VI	72	70.5	101		
	69		102		

参 考 文 献

- [1] 陈国珍主编, 1965。海水分析化学, 科学出版社。A. 第261页; B. 第399页。
- [2] Collins, A. G. and J. W. Watkins, 1959. Anal. Chem. 31:1182.
- [3] Boltz, D. F., 1978. Colorimetric Determination of Nonmetals. John Wiley Inc. Newyork. p.44.
- [4] APHA, AWWA, WPCF, 1976. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 14th Ed. Boston MA. p.281.