

# 盐卤、盐矿中微量溴化物碘化物的 分光光度测定

本所三室 陈大贤 刘承敏

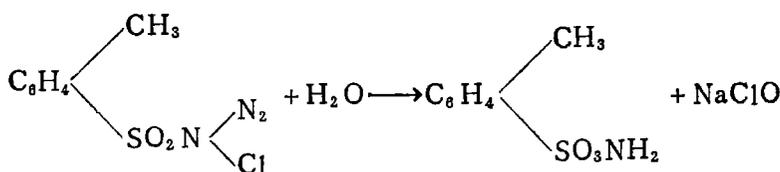
## 前 言

在盐(卤)水和海水中溴离子的分析,通常采用容量法、极谱法、比色法和分光光度法等。其方法原理一般是在某一特定条件下,将溴离子氧化为  $\text{Br}_2$  或  $\text{BrO}_3^-$ 、 $\text{BrO}^-$ , 然后进行还原测定<sup>[1]</sup>。但因操作手续复杂,实验条件要求苛刻以及费时冗长等原因,不能满意地运用于盐湖卤水中微量溴离子的准确测定。在过去的工作里曾采用过优于容量

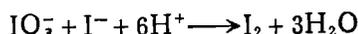
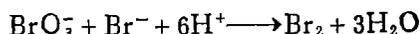
法的荧光素分光光度法测定盐湖水中痕量溴离子的方法<sup>[2]</sup>,但由于大量镁存在的影响给广泛运用带来一定的困难。本法基于用氯胺 T 氧化溴离子和碘离子,在一定的 pH 范围内,溴、碘分别和酚红显色剂作用,生成四溴酚蓝和四碘酚蓝<sup>[3]</sup>,在波长为  $600\text{m}\mu$  下进行光度测定。

## 原 理

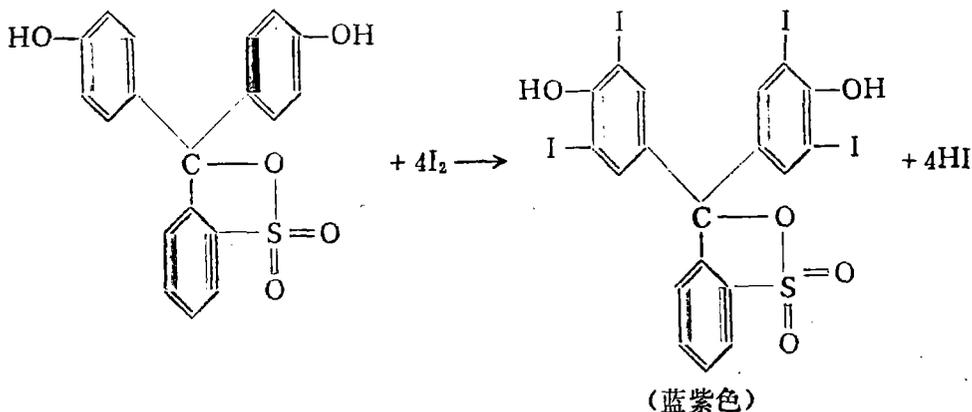
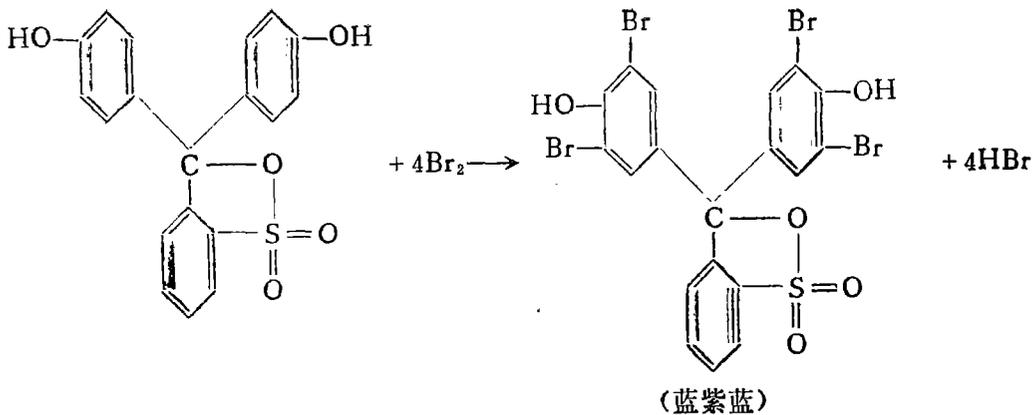
氯胺 T 水解:



溴碘氧化:



游离溴碘与酚红试剂反应:



溴和碘与酚红显色剂的反应速度受反应溶液中 pH 的严格控制<sup>[3]</sup>, 依据这个道理, 可在不同的 pH 溶液中分别测定溴、碘及溴碘总量, 灵敏度可达  $1 \times 10^{-8}$  克。本实验是溴碘总量部分。

## 实 验

### 一、仪器和试剂:

1. 72型分光光度计: 3 厘米比色槽。
2. 雷磁25型酸度计: pH = 4.0 标准缓冲液。
3. 酚红溶液:  
溶解 10 毫克酚红在 1.0 毫升的 0.1 N 氢氧化钠溶液里, 用水稀释到 100 毫升, 保存于棕色瓶内可长期使用。

4. 氯胺 T 溶液: 0.1% 水溶液。
  5. NaAc—HAc 缓冲溶液:  
用 0.2M 醋酸钠和 1.0M 醋酸混合, 调节 pH = 5.0。
  6. 亚砷酸钠溶液: 0.1% 水溶液。
  7. 溴化钾标准溶液: 10 微克/毫升。
  8. 碘化钾标准溶液: 10 微克/毫升。
- 上面试剂均为二级和优于二级的分析试剂, 水一概用二次重蒸馏水。

### 二、分析步骤:

#### 1. 标准曲线的绘制

分别取含 0.00、5.0、10.0、20.0、30.0、40.0、50.0 微克的标准溴离子溶液或标准溴碘溶液进入 25 毫升容量瓶中, 加水稀释到 10 毫升, 醋酸—醋酸钠缓冲溶液

5 毫升和 0.5 毫升酚红溶液, 摇匀后加 1.0 毫升氯胺 T 溶液(同时准确计时)非规则振荡 5 分钟后, 再加入 1.0 毫升亚砷酸钠溶液截止反应, 充分混合后用水稀释到刻度, 静置数分钟后用 3 厘米比色槽。

在波长为 600m $\mu$  处进行测定, 以水作参比, 以光密度读数为纵座标, 标准浓度为横座标绘制校正曲线。

## 2. 未知含量的样品测定

取约含 1~5 微克溴或溴碘的试样, (不超过 10 毫升)进入 25 毫升容量瓶中加 1 滴酚红试剂, 用 0.1N 盐酸或 0.1N 氢氧化

钠中和至微黄色, 再加入 NaAc-HAC 缓冲液, 下面步骤按校正曲线之叙述进行, 将其测定的光密度读数在校正曲线上求取未知试样中的溴或溴碘含量。在测定之前处理样品时一定注意干扰离子的排除。

## 三、条件实验:

### 1. 波长的选择

按操作步骤〔二、1〕进行, 反应溶液 pH = 5.20, 10 微克 Br<sup>-</sup>/25 毫升和 10 微克 I<sup>-</sup>/25 毫升在室温下进行选择, 水作参比, 结果如下表:

波 长 (m $\mu$ )	光 密 度 (10 微克 Br <sup>-</sup> /25 毫升)	光 密 度 (10 微克 I <sup>-</sup> /25 毫升)
500	0.143	0.137
520	0.170	0.158
540	0.215	0.200
560	0.292	0.265
580	0.350	0.330
590	0.310	0.295
600	0.238	0.240
610	0.150	0.160
620	0.082	0.092

实验证明波长在 600m $\mu$  时, 溴碘分别的光密度几乎相等, 同时也具有较好的灵敏度。

### 2. 反应溶液 pH 和反应时间的关系

按操作程序〔二、1〕缓冲溶液 pH 分别为 4.8、5.0、5.15、5.45; 标准分别为 20.0 微克 Br<sup>-</sup>/25 毫升和 20.0 微克 I<sup>-</sup>/25 毫升, 水作参比, 结果列于下表

结果表明, 反应溶液 pH = 5.0~5.15 的范围内, 时间选择 5~8 分钟, 溴碘的光密度是相近的。反应溶液 pH 低于 5.0 时反应时间需要延长, 当其反应溶液 pH 高于 5.15 时, 溴

碘灵敏度均已同时降低, 亦不利于使用, 在给定的 pH 范围内反应时间与显色是成正比的关系, 但顾及到溴碘同时测定, 采用 5 分钟是比较适宜的。

### 3. 酚红试剂用量实验

按操作程序〔二、1〕进行, 酚红试剂 (0.01%) 分别加入 0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0 毫升于 25 毫升体积中, 缓冲溶液 pH = 5.03, 标准溶液 30.0 微克 Br<sup>-</sup>/25 毫升和 30.0 微克 I<sup>-</sup>/25 毫升, 以水作参比, 结果列于下表:

时 间 (分)	光 密 度							
	pH = 4.8		pH = 5.0		pH = 5.15		pH = 5.45	
	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>						
1.0	0.298	0.175	0.305	0.178	0.307	0.170	0.300	0.143
2.0	0.332	0.247	0.330	0.275	0.330	0.230	0.310	0.207
3.0	0.375	0.323	0.360	0.325	0.335	0.295	0.305	0.230
4.5	0.390	0.368	0.390	0.385	0.375	0.325	0.325	0.297
5.0	0.422	0.400	0.425	0.415	0.385	0.372	0.355	0.303
6.0	0.450	0.435	0.440	0.445	0.410	0.405	0.355	0.340
7.0	0.465	0.445	0.475	0.460	0.430	0.432	0.365	0.360
8.0	0.490	0.498	0.480	0.480	0.443	0.462	0.385	0.370

编 号	酚红试剂 (0.01%) 毫升	光 密 度	
		30.0 微克 Br <sup>-</sup> /25 毫升	3.00 微克 I <sup>-</sup> /25 毫升
1	0.3	0.500	0.480
2	0.4	0.542	0.555
3	0.5	0.555	0.555
4	0.6	0.552	0.560
5	0.7	0.545	0.555
6	0.8	0.545	0.545
7	0.9	0.535	0.540
8	1.0	0.530	0.530

上表证明, 酚红试剂用量从 0.4~0.8 毫升均是满意的, 若酚红试剂低于 0.4 毫升 (30 微克 Br<sup>-</sup> 或 I<sup>-</sup>/25 毫升) 将会出现试剂不足而得光密度偏低的结果, 但若酚红试剂量高于 0.9 毫升, 亦将出现酚红在酸性溶液中显出的颜色过深而隐蔽溴酚蓝或碘酚蓝的颜色而使结果偏低, 实验证明采用 0.5 毫升

是适宜的。

#### 4. 温度对反应的影响

实验按程序〔二、1〕进行, 缓冲溶液 pH = 5.03, 温度分别进行了 35°C、30°C、25°C、20°C、15°C, 以试剂空白作参比进行测定, 结果列表如下:

Br <sup>-</sup> 或 I <sup>-</sup> (微克)	光 密 度									
	35°C		30°C		25°C		20°C		15°C	
	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>								
10.0		0.092	0.113	0.092	0.107	0.113	0.126	0.123	0.140	0.133
20.0	0.218	0.196	0.218	0.210	0.225	0.222	0.242	0.248	0.290	0.265
30.0	0.292	0.265	0.317	0.282	0.335	0.350	0.370	0.372	0.428	0.405
40.0	0.278	0.290	0.340	0.360	0.450	0.450	0.495	0.495	0.570	0.535

实验证明随着反应温度降低, 对反应是有一定影响, 不可忽视, 在相同浓度时随着温度的增加, 光密度读数减少, 这种影响可

能与反应时间有决定性的关系, 但因在通常室温下 (15°C~20°C) 均能得到良好的结果, 所以本实验是在室温下进行的。

### 5. 显色后放置时间的影响

分别取 10.0、20.0、30.0 微克  $\text{Br}^-/25$

毫升按操作程序〔二、1〕进行，反应后放置时间的测定，缓冲溶液  $\text{pH} = 5.05$ ，以水作参比液，结果如下：

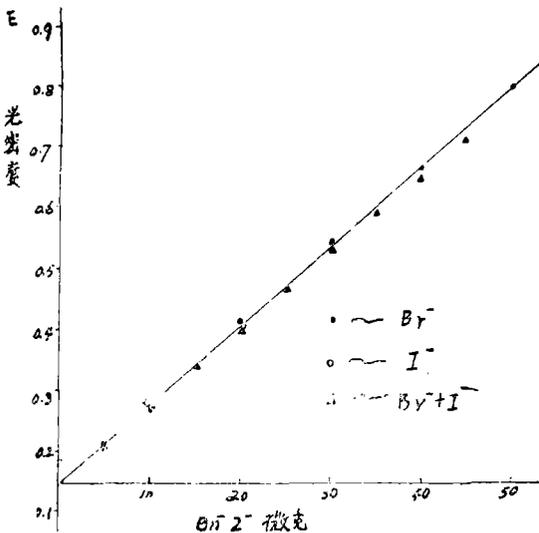
时间(分) $\text{Br}^-$ (微克)	光 密 度						
	5	20	45	60	80	100	120
10.0	0.285	0.286	0.285	0.285	0.285	0.285	0.285
20.0	0.420	0.420	0.420	0.410	0.415	0.420	0.415
30.0	0.555	0.555	0.555	0.550	0.550	0.550	0.550

结果证明显色后稳定时间在 120 分钟内对测定是毫无影响。

准碘溶液作工作曲线，再取不同比例的溴碘标准溶液进行对比，缓冲溶液  $\text{pH} = 5.10$ ，以水作参比，结果见下表、图：

6. 溴碘总量和不同溴碘比例对照实验：  
按操作程序〔二、1〕，取标准溴溶液，标

溴离子光密度		碘离子光密度		溴碘合量光密度	
$\text{Br}^-$ (微克)	D	$\text{I}^-$ (微克)	D	$\text{Br}^- + \text{I}^-$ (微克)	D
5.0	0.225	5.0	0.215	5.0 + 5.0	0.285
10.0	0.285	10.0	0.275	10.0 + 5.0	0.345
20.0	0.432	20.0	0.420	5.0 + 15.0	0.415
30.0	0.560	30.0	0.540	10.0 + 15.0	0.475
40.0	0.680	40.0	0.680	20.0 + 10.0	0.550
50.0	0.800	50.0	0.800	15.0 + 20.0	0.600
0.0	0.145	0.0	0.145	30.0 + 10.0	0.660
				20.0 + 25.0	0.720



图溴碘总量测定标准曲线

从上表和图均可得到溴碘总的测定是肯定的，实验结果大都在允许误差范围内，同时不成比例的溴和碘亦能得到满意的结果。

### 7. 干扰离子实验

按〔二、1〕操作程序加入不同量的干扰离子进行实验，取 10.0 微克  $\text{Br}^-/25$  毫升和 10.0 微克  $\text{I}^-/25$  毫升的混合标准溶液，以水作参比测定结果是：  
 $\text{CO}_3^{2-}$  4.0 毫克、 $\text{HCO}_3^-$  0.8 毫克、 $\text{PO}_4^{3-}$  4.0 毫克、 $\text{HPO}_4^{2-}$  1.5 毫克、 $\text{CrO}_4^{2-}$  0.15 毫克、 $\text{SO}_3^{2-}$  2.0 毫克、 $\text{NO}_3^-$  2.5 毫克、

(下转第41页)

续表

试 剂	厂 家 与 规 格	取量 毫克	原 子 吸 收 法		火 焰 分 光 光 度 法	
			含 Na <sup>+</sup> %	增量回收 %	含 Na <sup>+</sup> %	增量回收 %
RbCl	张家坝化工厂 工业	40	0.0230	102.0	0.0260	107.5
		60	0.0232		0.0275	
CsCl	捷克 Chemapol C.P.	30	0.0403	99.5	0.0460	107.5
		50	0.0370		0.0434	
CaCl <sub>2</sub>	北京化工厂 <93%	30	0.0190	98.5	0.107	193
		50	0.0192		0.141	
BaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	北京化学试剂研究所 A.R.	50	<0.0002	97.5	0.0430	192.5
		70	<0.0002		0.0486	
KI	英国进口分装 A.R.	30	0.0253	103.0	0.0263	103.0
		60	0.0262		0.0282	

### 参考资料

- (1) Dvorak, J., Rubeska, I. and Rezac, Z., "Flame Photometry: Laboratory Practice" P. 221, 223, 224, English translation by Hester, R. E., Iliffe Books London 1971.
- (2) 大道寺英弘, 岡垣博《第三章 原子

吸光分析の光源》化学の领域 增刊  
100号 P 34 1973年

- (3) 黄本立, 裴蕴丽、王俊德《原子吸收光谱法测定溶液中的钠》中国科学院应用化学研究所集刊第十二集 28—34页, 1964年, 科学出版社
- (4) 黄本立、裴蕴丽、王俊德《原子吸收光谱法及火焰光度法测钠时几种醇溶剂的影响》, 物理学报 22 卷 7 期1966

(上接第53页)

BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 1.0 毫克、IO<sub>3</sub><sup>-</sup> 1.0 毫克、F<sup>-</sup> 5.0 毫克、Cl<sup>-</sup> 242 毫克对溴碘总量均无干扰。

Li<sup>+</sup> 1.0 毫克、Na<sup>+</sup> 158 毫克、K<sup>+</sup> 30 毫克、Rb<sup>+</sup> 0.13 毫克、Cs<sup>+</sup> 0.15 毫克、Mg<sup>++</sup> 70 毫克、Ca<sup>++</sup> 25 毫克、Sr<sup>++</sup> 1.0 毫克、Ba<sup>++</sup> 0.2 毫克、Cu<sup>++</sup> 2.0 毫克、Ca<sup>++</sup> 1.0 毫克、Mn<sup>++</sup> 0.4 毫克、Zn<sup>++</sup> 1.0 毫克、Al<sup>+++</sup> 1.25 毫克、Fe<sup>+++</sup> 0.80 毫克对溴碘总量测定亦无干扰。

以下离子超过一定量者有干扰: Hg<sup>++</sup> 50 微克、Ag<sup>+</sup> 4 毫克、NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 1 毫克、NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 2

毫克、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > 1 毫克、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 3 毫克有干扰。

### 参考文献

1. 陈国珍: 《海水分析化学》, P 260.
2. 中国科学院青海盐湖研究所《卤水和盐的分析方法》, P 149, 科学出版社, 1973.
3. 分析化学文摘, (中文版), 1962, 1.0122.