

海水中溴离子气相色谱测定法的研究*

崔仙舟 王中柱 徐格 贾焯

(青岛海洋大学化学系 266003)

提要 研究了用气相色谱测定海水及天然水中溴离子含量的方法, 确定了最佳条件。天然海水, 稀释 200 倍后; 取 10ml 稀释水样, 用氯胺 T 为氧化剂, 将 Br⁻ 氧化为溴, 在六次甲基四胺催化的条件下, 溴与丁酮反应生成溴代丁酮; 用环己烷萃取后, 用 ECD 检测器测定。此方法简便快速, 对溴离子含量较低的天然水尤为适用。方法与碘量法相对照, 取得满意结果。

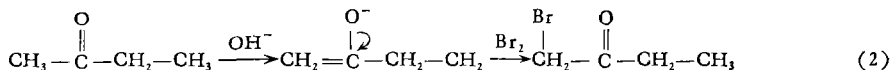
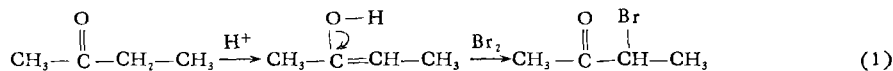
关键词 色谱 海水 溴离子

海水中溴的测定法有容量法、比色法、分光光度法和极谱法(陈国珍, 1965)。用气相色谱法测定海水或天然水溴离子的方法, 尚未见有关报道。

1 实验原理

氯胺 T 在弱酸性或中性条件下, 可将 Br⁻ 氧化为 Br₂ (水质分析大全编写组, 1989), 溶液中 Cl⁻ 不会被氧化, 而 I⁻ 可被氧化为 I₂, 但由于其含量甚微而可以被忽略。

溴与丁酮反应, 可生成溴代丁酮, 因溶液的介质不同, 所以有两个反应历程(徐积功, 1986)。



反应生成了两种同分异构体的溴代丁酮, 如果直接取样用色谱测定, 必定会影响测定 Br⁻ 离子的灵敏度。若能够控制反应介质条件或者加入某种催化剂, 使溴化反应选择性地按照其中之一进行, 将使此方法成为可能。

通过实验发现, 加入六次甲基四胺后, 反应只按照式 (2) 进行。主要反应机理为: (1) 六次甲基四胺自身为碱性; (2) 六次甲基四胺易与卤素(如 Br₂, I₂) 形成络合物 (Halpern et al., 1968; Shiro et al., 1967)。其结构如图1。它再与丁酮反应时, 空间位阻很大, 故发生取代反应只能在甲基位置上。

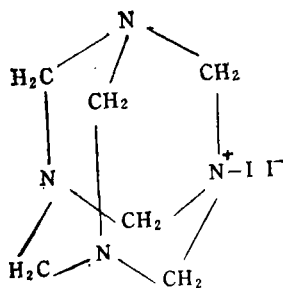


图1 六次甲基四胺卤素(I₂)络合物结构

Fig. 1 Structure of Urotropin complexes with iodine

实验证明, 加入六次甲基四胺后, 反应的灵敏度大为提高。用定量的环己烷将溴代丁酮萃取后, 用 ECD 检

* 自选课题。

收稿日期: 1991年8月6日; 接受日期 1991年12月30日。

测器即可检测其含量。

2 实验方法与测定结果

2.1 仪器及试剂 仪器为 103 气相层析仪, ECD 检测器, 上海分析仪器厂产。试剂有以下数种。

溴化物标准贮备溶液 称取 G.R. 级 KBr 0.2927g (试剂预先在干燥器内放置 24h), 溶于纯水并定容至 1 000ml。此溶液含溴为 $200.0 \mu\text{g}/\text{ml}$ 。

溴化物标准使用溶液 准确移取 5ml 溴化物标准贮备液, 用纯水定容至 1 000ml, 此溶液含溴为 $1.0 \mu\text{g}/\text{ml}$ 。使用时临时配制。

缓冲溶液(pH = 5.0) 500ml 1mol/L NaOH 溶液与 650 ml 1mol/L HAc 溶液混匀。

丁酮-缓冲液 取 10.0ml 丁酮加入到 100ml 缓冲溶液中, 混匀。使用时临时配制。

0.14% 氯胺 T 溶液 称取 A.R. 级氯胺 T 0.14g 用 100ml 纯水溶解。临时配制。

10% 六次甲基四胺溶液 称取 10g 分析纯的六次甲基四胺, 用 90ml 纯水溶解。

0.1mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 称取 A.R. 级 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 25g 溶解于煮沸并冷却的 1 000 ml 纯水中, 加入 0.2g Na_2CO_3 使溶液呈弱碱性, 贮存于棕色瓶中。

丁酮 A.R. 级, 取 79.5°C — 80°C , 重蒸馏。

环己烷 A.R. 级, 取 80.5°C — 81.0°C , 重蒸馏。

无水 Na_2SO_4 取 A.R. 级无水 Na_2SO_4 在 400°C 灼烧 4h, 冷却后备用。

2.2 气相色谱分析条件 固定液为 1.4% OV-17 + 1.6% OV-210 + 0.2% OV-225, 载体为 chromosorb W AW-DMCS (80—100 目)。色谱柱为长 2m、内径 3mm 螺旋形玻璃柱。柱室温度 90°C , 气化室温度 200°C , 检测室温度 200°C 。高纯氮气流量为 $30\text{ml}/\text{min}$ 。放大器灵敏度在 10^4 。衰减: 1/4。记录器纸速为 $4\text{mm}/\text{min}$ 。

2.3 标准曲线的制作 准确吸取含溴 $1.0 \mu\text{g}/\text{ml}$ 的使用液 0.0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0ml 于 6 个 25ml 分液漏斗中, 各加入纯水至 10.0ml, 加入 2.0ml 10% 六次甲基四胺溶液, 再加入 2.0ml 丁酮-缓冲液, 混匀。

分别加入 0.14% 氯胺 T 溶液 2.0ml, 振荡混匀后放置 10min, 滴加 0.1mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 5 滴, 混匀, 放置 5min, 除去过量的氯胺 T。

于标准系列溶液中准确加入 1.0ml 环己烷, 振摇 3min, 静置分层后, 弃去水相。环己烷提取液用 1ml 纯水洗涤 2 次, 弃去水相。通过无水 Na_2SO_4 层析柱脱水, 收集于 1ml 具塞管中。

各取 $10.0 \mu\text{l}$ 环己烷萃取液注入色谱仪进行测定。量取相应浓度的色谱峰高,

根据标准系列峰高对浓度作图, 绘制工作曲线, 如图 2 所示。所得直线的回归方程及相关

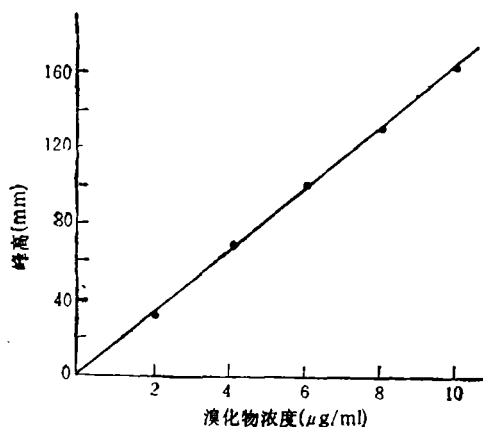


图 2 溴化物标准溶液的工作曲线
Fig.2 The working curves of the bromide standard solution

系数为 $h = 1.095 + 16.414c, r = 0.9993$ 。

2.4 实际水样的测定 实际水样分别采自青岛栈桥和第一海水浴场。如水样浑浊,应先放置后,再吸取清液测定。

准确吸取稀释 200 倍后的海水样品 10.00ml,按标准曲线的制作方法(见本文 2.3 节),依次加入六次甲基四胺、丁酮-缓冲液、氯胺 T 等试剂后,取环己烷萃取液进行色谱测定,测量峰高,代入回归方程或从工作曲线上求出溴的浓度。栈桥海水的色谱图见图 3。水样用 ECD 测定的结果及用容量法测定的结果见表 1。

表 1 溴代丁酮-ECD 法与容量法测定结果

Tab. 1 The result of bromobutanone-ECD and volumetric analysis

站位	采样日期	容 量 法 (mg/L)											溴代丁酮- ECD法(平均)
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均	
青岛栈桥	1991.6.20	62.35	62.37	62.40	62.38	62.43	62.38	62.36	62.39	62.42	62.41	62.39	62.68
青岛浴场	1991.6.20	64.50	64.99	64.51	64.48	64.51	64.50	64.52	64.51	64.52	64.52	64.51	64.84

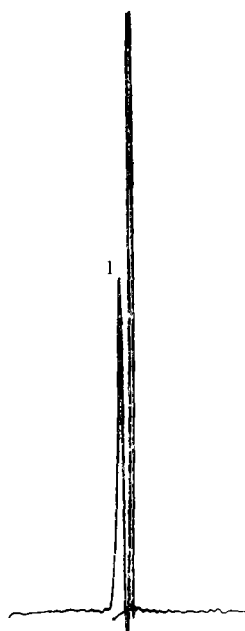


图 3 栈桥海水色谱图
(1.溴代丁酮)
Fig.3 The chromatogram
of Qingdao Pier water

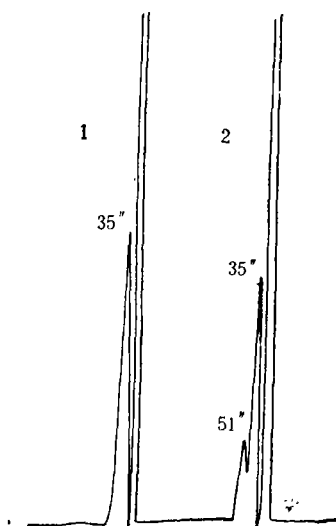


图 4 六次甲基四胺的催化作用
Fig. 4 The catalysis of hexa-
methy lenetetramine
1.加入六次甲基四胺; 2.未加入
六次甲基四胺。

2.5 精密度试验 取青岛栈桥及第一海水浴场水样各 10 组平行样进行测定,其结果列于表 2。

表 2 溴代丁酮-ECD 法精密度试验结果

Tab.2 The precision of bromobutanone-ECD analysis

站 位	采 样 日 期	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	\bar{x}	S_x	σ_x
青 岛 栈 桥	1991.6.20	62.64	62.63	62.68	62.65	62.65	62.71	62.69	62.73	62.68	62.70	62.68	0.033	0.031
青 岛 浴 场	1991.6.20	64.81	64.89	64.87	64.79	64.84	64.85	64.90	64.87	64.80	64.79	64.84	0.041	0.039

2.6 水样回收率的测定 分别于稀释海水样 10.0ml 内, 加入 4.00ml 溴化物标准使用液, 按上述步骤测定, 结果列于表 3。

表 3 水样回收率测定结果

Tab.3 The recovery of bromide in water sample

水 样 中 Br ⁻ 含 量 (μg)	加 入 标 准 Br ⁻ 的 量 (μg)	加 入 标 准 Br ⁻ 使 用 液 后 测 定 含 量 (μg)										平 均 回 收 量 (μg)	回 收 率 (%)
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
3.13	4.00	6.88	6.84	6.79	6.90	6.87	6.79	6.85	6.84	6.91	6.88	3.73	93.3
3.24	4.00	6.91	6.89	6.95	6.98	6.96	7.10	6.99	7.06	6.98	6.98	3.74	93.5

3 讨论

3.1 加入六次甲基四胺及其用量的影响 移取含 Br⁻ 1 μg/ml 标准溶液 1ml, 用纯水稀释至 10ml, 按照前述实验步骤进行测定。结果(图 4)表明, 不加入六次甲基四胺的峰不仅低而且还出现另一个保留时间为 51s 的小峰。这个峰即是由溴代丁酮另一种同分异构体所产生的。加入六次甲基四胺后, 小峰立刻消失, 峰高加大。因而加入六次甲基四胺后, 可以提高测定的灵敏度。

加入六次甲基四胺用量的影响。分别移取含 Br⁻ 1.0 μg/ml 标准使用液 6.0ml 5 份, 各稀释至 10.0ml; 加入 10% 六次甲基四胺溶液分别为 0.0, 0.50, 1.0, 2.0, 4.0ml; 其他实验

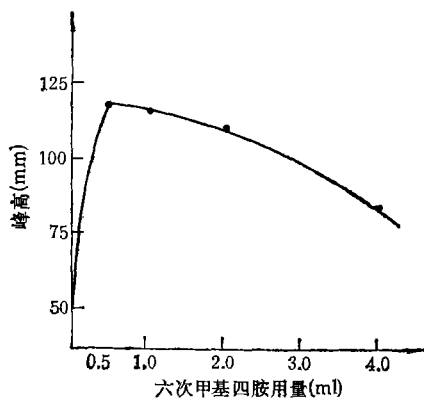


图 5 10% 六次甲基四胺用量-峰高曲线
Fig.5 10% hexamethy lenete-
tramine-peak heigh(mm) curves

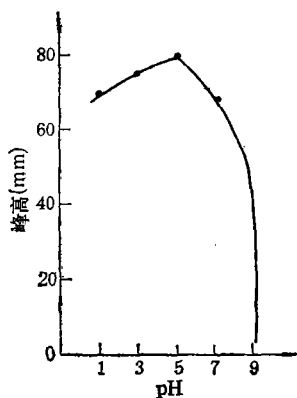


图 6 峰高-pH 关系曲线
Fig.6 The peak heigh(mm)-
pH curves

步骤同上。将测得峰高对所加入六次甲基四胺用量作图(图 5)。可见随着六次甲基四胺用量的增加,色谱峰高先迅速增大,在加入 0.5ml 处达到最大;随后就开始减小。六次甲基四胺的用量以加入 10% 的溶液 0.5ml 最为合适。加入太多,会使碱性加强,影响氯胺 T 的氧化,反而使测定灵敏度降低。

3.2 pH 条件的影响 分别移取含 $\text{Br}^- 1.0 \mu\text{g}/\text{ml}$ 标准使用液 4.0ml 5 份,以纯水稀释至 10.0ml,调节溶液 pH 值分别为 1,3,5,7,9,按照上述步骤进行测定。从谱图上可以看到酸性介质中,溴代丁酮的峰与环己烷的峰重叠,而在碱性介质中 ($\text{pH} = 9$),已无溴代丁酮的峰出现。以峰高对 pH 值作图(图 6),可见 pH 约为 5 左右,色谱峰高最大。酸性介质中,溴代丁酮的峰与环己烷的峰发生重叠,是由于在酸性较强的条件下,加入的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 会被酸分解,从而达不到破坏过量氯胺 T 的目的,致使峰形重叠。当氯胺 T 用量增大时,也会发生类似现象。至于在碱性较强的条件下,无溴代丁酮的峰其原因则是由于在碱性条件下次氯酸已不能将 Br^- 氧化为游离的溴。

3.3 氧化时间的影响 分别移取含 $\text{Br}^- 1.0 \mu\text{g}/\text{ml}$ 标准使用液 4ml 5 份,以纯水稀释至 10.0ml,按上述同样步骤进行测定,加入氯胺 T 后,分别在 1,5,10,20,30,40min 后,加入 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 破坏过量的氯胺 T。以测得峰高对氧化时间作图 7,从图 7 可见,反应时间为 10min 左右时,所对应的峰高为最大。所以测定时间应控制氧化时间为 10min 为宜。

3.4 氯胺 T 用量的影响 分别移取含 $\text{Br}^- 1.0 \mu\text{g}/\text{ml}$ 标准使用液 6ml 5 份,用纯水稀释至 10.0ml,按同样步骤进行测定。0.14% 氯胺 T 用量分别为 0,0.5,1,2,4ml。以测定结果的峰高对氯胺 T 用量作图 8。可见,当氯胺 T 用量较少时,氧化不完全,峰形较低,随着用量增加,峰高趋于稳定。但当氯胺 T 用量太大时,又会导致溴代丁酮的峰与环己烷的峰形重叠,故实验中 0.14% 氯胺 T 的用量以 2ml 为最佳。

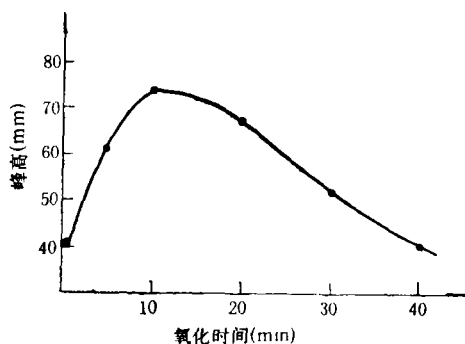


图 7 峰高-氧化时间关系曲线
Fig.7 The peak height (mm)-oxidation time curves

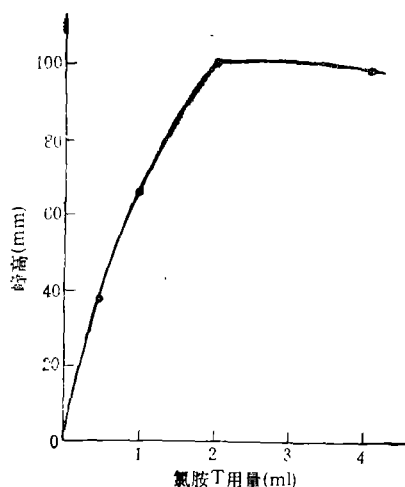


图 8 峰高-0.14% 氯胺 T 用量关系曲线
Fig. 8 The peak height (mm) -0.14% hexamethylenetetramine curves

为破坏过量氯胺 T 而加入 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的量,对溴代丁酮的峰形并无明显的影响。若加

入量太少,则达不到完全破坏过量氯胺 T 的目的。若加入量过多,则会在环己烷峰后出现一个倒峰,会严重影响测定。实验表明,0.1mol/LNa₂S₂O₃ 的用量一般为 5 滴为宜。

至于萃取液放置时间对峰高的影响,只要密封保存,使环己烷不致挥发,测定结果在 48h 之内均能保持稳定。

参 考 文 献

水质分析大全编写组编,1989,水质分析大全,科学技术文献出版社重庆分社,128。

陈国珍主编,1965,海水分析化学,科学出版社(北京),259。

徐积功编,1986,有机化学基础,高等教育出版社(北京),237。

Halpern, A. M., et al., 1968, Intramolecular perturbation effects in diamineiodine charge-transfer complexes, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**(23): 6 297—6 302.

Shiro, Yuji et al., 1967, Normal vibration calculations of Urotropin and its complexes with Bromine and iodine, *J. Sci. Hiroshima University Series, A-11*, **31**(2):131—134.

STUDY ON THE DETERMINATION OF BROMIDE CONCENTRATION IN SEAWATER BY GAS CHROMATOGRAPHIC METHOD

Cui Xianzhou, Wang Zhongzhu, Xu Ge, Jia Yie

(Department of Chemistry, Ocean University of Qingdao 266003)

ABSTRACT

In this paper, a gas chromatographic method for the determination of bromide concentration in natural water and seawater was reported. Seawater sample was diluted 200 times with pure water. Chloramine-T as a oxidant was added into the diluted seawater sample to dissociate Br₂, which can react with butanone and produce bromobutanone. In this reaction, hexamethylenetetramine was used as a catalyst. Bromobutanone was extracted from the solution with cyclohexane and determined by ECD detector. Other natural water, such as riverwater and groundwater which contain trace bromide can be determined directly without diluting. This method was simple, convenient and fast. Experimental result, compared with volumetric analysis, was satisfactory. It is very applicable for determination of large batch of sample water.

Key words Chromatography Seawater Bromide