

碘—淀粉法比色测定岩矿中微量溴

肖惠祥

中国地质科学院岩矿测试研究所

目前测定岩矿中微量溴还没有合适的化学方法。虽然比色测溴方法^[2]很多,但灵敏度低,国外有不少催化比色测定岩矿中微量溴的报导^{[1],[8]},国内也作了很多工作^[9],但测定条件苛刻,不易掌握。物理方法中,中子活化法被认为是灵敏度最高的方法,也是国内外常用的测定岩矿中溴含量的方法^[2],但成本高,国内不易普遍开展。本文提出的试样经碱熔,717阴离子交换树脂分离富集,硫酸亚铁铵消除树脂不能分离的 CrO_4^{2-} 等干扰,碘-淀粉比色测定溴的方法,准确、灵敏度和精度高,方法容易掌握,试剂和设备简单,是测定岩矿中微量溴的合适方法。

实 验 部 分

一、主要试剂及装置

溴标准溶液 称取在105℃烘干的溴化

钾(GR或AR) 0.1489g溶于水,移入1000ml容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液含溴100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。稀释至1—2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 备用。

缓冲溶液I 含5%醋酸,8%无水醋酸钠和1%醋酸锌的水溶液。

次氯酸钠溶液 0.5—1.5 mol L^{-1} , 2 mol L^{-1} NaOH溶液一升,冷却至0℃左右(用冰浴或液氮降温),缓缓地通入氯气制得。氯气用盐酸与高锰酸钾反应制备。

硫-磷混合酸 1:5硫酸与1:1磷酸按2:3体积比例混合。

717阴离子交换树脂 80—100目,先用水浸泡,除去细粉末,用2 mol L^{-1} NaOH浸泡2h,再用水洗至中性,再用4 mol L^{-1} HCl 浸泡1—2h,再用水洗至中性,用5倍树脂体积的2 mol L^{-1} NaNO_3 溶液浸泡半小时,再用水洗几次,加入1 mol L^{-1} NaOH溶液平

衡以备上柱。

离子交换柱, 短柄漏斗, 内径约6mm, 湿法装柱, 树脂高70mm左右, 柱下端填少量玻璃棉。

树脂再生 用水冲下树脂, 澄清后倒去上层水, 用约5倍树脂体积的 2mol L^{-1} NaNO_3 溶液洗2—3次, 再用水洗几次, 加约5倍树脂体积的 1mol L^{-1} NaOH 溶液平衡备用。树脂可反复使用。

二、分离和测定条件

1. 样品分解 测定岩矿中的溴, 一般用苛性碱或过氧化钠分解^{[1][2][3]}, 卤素元素进入水提液中^[4]。

2. 溴的分离 根据阴离子交换树脂交换可分离卤素的报导^{[5][6]}和用氢氧化钠熔样, 水提取熔块的试验条件进行如下淋洗试验: 在第一个烧杯中加入 $20\mu\text{g Br}^-$ 和4g NaOH , 加水至100ml左右; 在另一烧杯中除加 $20\mu\text{g Br}^-$, 4g NaOH 外, 加 $30\mu\text{g I}^-$, 加水至100ml左右。分别上柱, 用水洗至流出液为中性后, 分别用一定量 0.5mol/L NaNO_3 溶液淋洗, 流出液分别收集在25ml比色管中。收集到的淋洗液按绘制标准曲线手续测定 Br^- 。根据测得的吸光值画出淋洗曲线(图1)。从图看出, $20\mu\text{g Br}^-$ 只用15ml 0.5mol/L NaNO_3 已淋洗完全; 如有 $30\mu\text{g I}^-$

也不被淋洗下来。

3. 试剂用量

甲酸钠加入量增加, 吸光值下降, 但若甲酸钠加入量不足, 次氯酸钠破坏不完全, 会导致实验失败。试验证明, 以加5%甲酸钠溶液1ml为宜。

碘化镉(或碘化钾)加入量增加, 吸光值亦增加, 空白值也增加。加1%碘化镉溶液1ml即可。

淀粉加入量对吸光值基本无影响, 本文加0.5%可溶性淀粉溶液1ml。

显色酸度对吸光值影响较大, 所以在测定过程中调酸度、加硫酸、醋酸、缓冲溶液、次氯酸钠和硫-磷混合酸量应尽量一致。显色时以加1ml硫-磷混合酸为宜。

硝酸钠对吸光度有很小的影响。

4. 显色温度 文献^[7]介绍温度对淀粉法比色测碘的灵敏度和吸光值有影响, 试验表明, 对本法也有影响。10—25℃之间变化不大。

5. 标准曲线绘制 取0— $20\mu\text{g}$ 于25ml比色管中, 加 20mol L^{-1} NaNO_3 溶液4ml, 用水冲至15ml左右, 分别加 0.5mol L^{-1} H_2SO_4 1滴和1:5 H_2SO_4 2滴, 加缓冲溶液I 1ml, 次氯酸钠溶液1ml, 摇匀, 放在金属比色管架上, 在沸水浴中保持10min左右, 取下加5%甲酸钠溶液1ml, 1:3醋酸0.5ml, 混匀, 再在沸水浴中保持10—15min, 取下冷却, 加0.5%淀粉溶液1ml, 2%钼酸铵溶液2滴, 1% CdI_2 (或 KI)溶液1ml, 冲水至25ml, 混匀, 加硫-磷混合酸1ml, 混匀, 10—15min后加20%无水醋酸钠溶液2ml, 混匀后在570nm处用1cm比色池比色(用空白溶液或蒸馏水作参比)。

样 品 分 析

一、分析方法

岩矿中溴的测定 称取1.000g样品放入

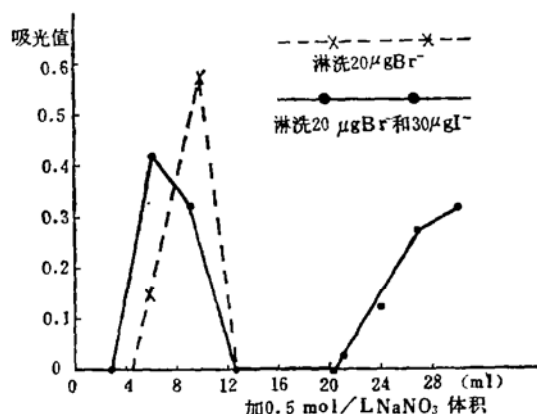


图1 Br^- 和 I^- 淋洗曲线

镍坩锅中,用4g NaOH在500℃熔融25min,取出冷却,在150ml烧杯中用80ml左右沸水提取,加5%硫酸亚铁铵溶液5ml,搅拌,用中速滤纸过滤,用水洗烧杯及沉淀几次,滤液上柱交换,用水洗烧杯一次,洗交换柱至流出液为中性,用0.5mol L⁻¹ NaNO₃溶液3ml洗柱,流尽后再用15ml 0.5mol L⁻¹ NaNO₃洗脱溴离子,淋洗液收集在25ml比色管中,用1:5 H₂SO₄中和至甲基橙快变红色,再用0.5mol L⁻¹ H₂SO₄中和至甲基橙刚变为红色,再加1:5 H₂SO₄2滴,以下按照绘制标准曲线手续进行。

盐类矿物中溴的测定 称取0.500—5.0g试样于25ml比色管中,加水至25ml,摇匀溶解,干过滤或取适量澄清溶液于25ml比色管中,用1:5及0.5mol L⁻¹ H₂SO₄调酸

度,以下按照绘制标准曲线手续测定。

水样中溴的测定 取适当量澄清水样,用1:5 H₂SO₄及0.5mol L⁻¹ H₂SO₄调节酸度,然后按照绘制标准曲线手续测定。

盐样和水样未经分离碘,测得值为溴碘含量。盐样中一般含碘甚微,可以忽略不计。水样中往往含碘较高,需测定碘含量,并从含量中扣出。

二、分析结果

方法灵敏度 摩尔吸收消光系数 $\epsilon=9.0 \times 10^4$,可测定一般岩矿中的溴含量。

方法准确性 经测定盐矿和盐湖水比较,本法与容量法值一致,回收良好(表1、表2)。用本法测定了我国四个水系沉积物、八个土壤和八个岩石标样中的溴含量并报了结果,表3列出部分结果。

表1 盐湖水测定结果

样号	主要成份 (mg/l)									溴含量(mg/l)	
	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	I ⁻	K ⁺	本法	容量法
204712	1302	493	104	1966	1587	0	112	0	21	1.46	1.40
204716	250	200	46	368	556	0	198	0	12	0.20	0.23
203743	37392	1665	259	56616	5310	0	215	0.115	36	0.506	0.506
203982	116330	14063	2268	38823	493	0	—	—	2524	194	203*

* 203982号水样为含有机质的深褐色卤水,本法测定结果系破坏有机物后测定值(不破坏有机物用酚红法比色得负值。溴含量203mg/l为X-荧光光谱法的结果。

表2 盐矿测定和回收结果

样号	主要成份 (%)							溴分析结果(%)		回收试验	
	水不溶物	Cl ⁻	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	SO ₄ ²⁻	本法	容量法	加入溴的量(μg)	回收溴的量(μg)
化3-38	5.50	55.8	36.2	0.71	0.00	0.02	1.40	0.00192	0.00188	2.00	1.95
化3-58	9.30	52.50	34.12	7.20	0.00	0.02	2.60	0.00226	0.00218	2.00	2.20
化5-128	6.60	49.40	33.2	2.3	0.0	0.02	8.1	0.00193	0.00190	2.00	1.90
化5-167	9.5	49.8	32.8	2.0	0.0	0.03	5.8	0.00200	0.00194	2.00	1.90
ZK ₁₁ -20a			岩		盐			0.00013		2.00	2.10
新-10			岩		盐			0.00008		2.00	1.92
盐-104a			岩		盐			0.00009		2.00	2.25

表 3 岩石、土壤和水系沉积物标样分析结果

样 号	GSR-2	GSR-4	GSR-6	GSd-10	GSd-12	GSS-2	GSS-4	GSS-6	GSS-8	DZe-2
本法结果 (ppm)	1.08	1.04	1.08	2.45	2.13	3.96	3.63	8.00	2.65	1.60
推 荐 值 (ppm)	(1.1)	(1.0)	(1.0)	(2.4)	(1.7)	4.5	4.0	(7.2)	(2.6)	1.4

参 考 文 献

- [1] Satori Ustumi《分析化学》,30 11 537 1981.
 [2] Н. Г. Полянский «Аналитическая Химия Брома», 1981.
 [3] Jeffery, P. G. et al., «Chemical Methods of Rock Analysis» 149. 3rd. Ed.
 [4] «岩矿分解方法»编写组, «岩矿分解方法», 科学出版社, 95, 1979.
 [5] Minczewski J, et al., «Separation and

Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis», 456, 1982.

- [6] William Rieman III «Ion Exchange in Analytical Chemistry», 1st ed, 1970.
 [7] Crouch, W. H., Anal. Chem., 34, 1698—1700, 1962.
 [8] С. У. Крейнгольд Ж. А. Х., 36, 2, 303—308, 1981.
 [9] 岩石矿物分析编写小组《岩石矿物分析》, 地质出版社, 889—890, 1974.

Spectrophotometric Determination of Bromide in Rocks and Soils with Iodine-starch Method

Xiao Huixiang

A method was proposed for the determination of Br^- in rocks and soils. The sample was fused with sodium hydroxide and the water extract of the melt was passed through 717 anion exchange column, 0.5 mol/L NaNO_3 as eluent. CrO_4^{2-} was eliminated by adding ammonium ferrous sulphate. Br^- was determined by iodine-starch spectrophotometry. Beer's law was obeyed over the range 0.5—20 $\mu\text{g Br}^-/28 \text{ ml}$. The molar absorptivity is $9.0 \times 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.