

维多利亚艳蓝 BO 光度法测定水中痕量溴酸盐

刘剑青, 施文健, 冯文煊

(上海理工大学 环境与建筑学院, 上海 200093)

摘要: 建立一种高灵敏测定水中痕量溴酸盐的新方法。酸性水溶液中, 过量的碘离子被溶液中溴酸盐氧化生成 I_3^- 。磷酸-磷酸二氢钠缓冲溶液中, 乳化剂 OP 共存下, I_3^- 离子与维多利亚艳蓝 BO (VPB BO) 反应生成艳蓝色离子缔合物, 分光光度法测定水溶液中痕量溴酸盐。在 580 nm 波长处, 缔合物表观摩尔吸光系数可高达 10^5 数量级。应用该方法测定饮用水中痕量溴酸盐并进行回收实验, 测定结果令人满意。VPB BO 分光光度法测定水中痕量溴酸盐具有灵敏度高、操作简便、快速、准确等优点。

关键词: 溴酸盐; I_3^- ; VPB BO; 分光光度法; 饮用水

中图分类号: X832

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2013)01-0093-03

Measurement of trace bromate in water by Victoria pure blue BO spectrophotometry

LIU Jianqing, SHI Wenjian, FENG Wenxuan

(School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: A highly sensitive new method was established to determine trace bromate in water. In acid solution, excessive iodide ions were oxidized into I_3^- by bromate. With phosphoric acid-sodium dihydrogen phosphate buffer solution, and nonionic surfactant OP, the anion I_3^- reacted with Victoria blue BO (VPB BO) to form a kind of brilliant blue ion-association complex, and then use spectrophotometric method to measure trace bromate in water. At 580nm wavelength, the apparent molar absorptivity of associated complex was up to ten power of five. High recoveries were got by using this method to measure the trace bromate in drinking water. VPB BO spectrophotometric method had many advantages such as high sensitivity, simply operation, high-speed, accuracy in the measurement of trace bromate in water.

Key words: bromate; I_3^- ; VPB BO; spectrophotometry method; drink water

1 概述

臭氧消毒具有速度快、效果好, 同时可以避免氯化消毒产生的余氯及氯代有机物污染等问题, 因此, 臭氧消毒技术在饮用水中的应用中越来越广泛^[1]。但是, 当水体中含有溴化物时, 臭氧处理水中会产生副产物溴酸盐^[2-3]。溴酸盐是一种强氧化物, 可以引起动物肾脏和其他部位的肿瘤发生^[4], 并具 DNA 和染色体的遗传毒性, 当饮用水中溴酸盐的浓度达 $3.0 \mu\text{g/L}$ 和 $30 \mu\text{g/L}$ 时, 对人体的致癌风险分别为 0.01% 、 0.1% (WHO, 1994)。因此, 国际癌症研究机构 (IARC) 将溴酸盐设定为 2B 级的潜在致癌物^[5]。1993 年, 世界卫生组织 (WHO) 规定饮用水

中的溴酸盐最大容许浓度为 $25 \mu\text{g/L}$ ^[6], 我国及美国, 欧盟等国家现行的修订标准规定溴酸盐限值均为 $10 \mu\text{g/L}$ ^[7-8]。

水中溴酸盐的检测方法主要有分光光度法^[9-10]、电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 和离子色谱法^[11]。一般分光光度法的表观摩尔吸光系数为 10^4 数量级, 这样的灵敏度仍不能定量准确测定饮用水中痕量溴酸盐, 而 ICP-MS 法的测定易受溴乙酸干扰。

2006 年 12 月, 国家颁布并在 2007 年 1 月实施 GB5749-2006《生活饮用水卫生标准》中规定检测溴酸盐用离子色谱法, 但是由于没有大容量分离柱和受检测灵敏度低的限制, 加之水中存在的无机氯

收稿日期: 2012-09-13; 修回日期: 2012-10-12

基金项目: 国家自然科学基金项目 (10872133); 上海市研究生创新基金项目 (JWCXSL1202)

作者简介: 刘剑青 (1988-), 女, 江苏淮安人, 硕士研究生, 研究方向: 环境工程。

通讯作者: 施文健 (1957-), 男, 上海人, 教授, 主要从事环境化学和功能材料的教学和研究。

离子干扰,用离子色谱法测定溴酸盐的推广也受到限制。

本文提出了采用萘基二苯甲烷类染料^[12]——维多利亚蓝 BO 作显色剂分光光度法测定水中痕量溴酸盐。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

维多利亚蓝 BO (VPB BO) (C. I. 42595 分子量 513.5) 溶液:商品染料经热水精制,80℃烘干,恒重后配置成 2.0×10^{-4} mol/L 溶液(每升溶液中含乳化剂 OP 0.4g);0.6 mol/L 磷酸-磷酸二氢钠缓冲溶液;0.05 mol/L 碘化钾溶液。 1×10^{-3} mol/L 溴酸钾储备液(使用时用蒸馏水稀释)。

721 型分光光度计;pHS-2C 型精密酸度计。

2.2 实验方法

50 mL 棕色容量瓶中加入一定量的溴酸钾标准溶液,移入 0.1 mol/L HCl 3.0 mL、0.05 mol/L KI 溶液 2.0 mL,反应 5 min 后,加磷酸-磷酸二氢钠缓冲溶液(pH = 1.9 ± 0.1) 5.0 mL、 2.0×10^{-4} mol/L VPB BO 5.0 mL,蒸馏水稀释至刻度,摇匀。2 min 后,以试剂作参比(以蒸馏水代替溴酸钾水溶液,其他操作步骤都一样),1 cm 比色皿,580 nm 波长处测定溶液的吸光度。

3 结果与讨论

3.1 吸收光谱

VPB BO 在酸性溶液中呈浅黄色,而它与 I_3^- 的缔合物呈艳蓝色。在磷酸-磷酸二氢钠缓冲溶液中两者的吸收光谱见图 1,选择 580 nm 为测定波长。

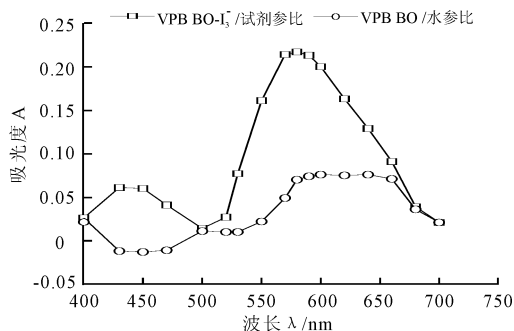


图 1 吸收光谱

3.2 显色条件

考察了反应体系的酸度、显色剂浓度、反应时间、稳定剂的选择等影响因素。

试验结果表明:测定体系 pH 为 1.7 ~ 2.1 时溶液的吸光度平稳,采用磷酸-磷酸二氢钠缓冲液,测

定时 pH 在 1.9 ± 0.1 ;VPB BO 浓度在 $1 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-5}$ mol/L 内吸光度恒定,选用 2.0×10^{-4} mol/L VPB BO 5.0 mL;溶液中碘离子浓度在 $1 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-3}$ mol/L 时吸光度最大且恒定,选用 0.05 mol/L 碘化钾溶液 2.0 mL。离子型显色剂 VPB BO 和 I_3^- 均溶于水,而两者的缔合物水溶性大大降低。为了增大缔合物的水溶性和溶液的稳定性,选择乳化剂 OP 作稳定剂,乳化剂 OP 浓度为 40 mg/L 时对测定体系具有明显的稳定作用。在室温下,显色时间 2 ~ 15 min 范围内吸光度恒定,测定操作,选择显色 2 min 后进行。

3.3 离子缔合物的组成

酸性溶液中阳离子 VPB BO 与阴离子 I_3^- 发生缔合反应。采用等摩尔连续变化法和摩尔比法测定缔合物的组成。测定结果:VPB BO: I_3^- = 1: 1。

3.4 共存离子的影响

当 BrO_3^- 浓度为 20 μ g/L,相对误差小于 $\pm 5\%$ 时,以下离子允许量为: K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Pb^{2+} 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 $H_2PO_4^-$ 、 NH_4^+ 、 Br^- 、 Ac^- 、 $HC_2O_4^-$ 、 $H_2BO_3^-$ 、 $H_4P_2O_7^{2-}$ 、柠檬酸根 (500 mg/L), Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} (100 mg/L), Cl^- (2000 mg/L), Fe^{3+} (100 mg/L), F^- (10 mg/L), 硅酸氢根 (250 mg/L), Ag^+ (0.01 mg/L), Hg^{2+} (0.01 mg/L), Cd^{2+} (0.01 mg/L)。由此可见,除了被重金属 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ag^+ 和 F^- 严重污染的样品,常见离子对测定不产生干扰。

3.5 工作曲线

准确称取 130.5 mg 溴酸钾于 100 mL 小烧杯中,加入 25 mL 蒸馏水,溶解后转入 1 L 的容量瓶,用蒸馏水稀释至刻度,摇匀。再将上述溴酸钾水溶液用蒸馏水稀释 200 倍,得到 500 μ g/L 溴酸盐水溶液。分别移取 500 μ g/L 溴酸盐水溶液 0、0.2、0.5、1.0、2.0、4.0、6.0、8.0 mL 于 50 mL 容量瓶中,再依次加入试剂按上述实验方法测定溶液的吸光度,得到回归方程、相关系数和线性范围分别为: $A = 1.40 \times 10^{-3} C - 7.11 \times 10^{-4}$, $r = 0.9995$,线性范围为 0 ~ 260 μ g/L。表观摩尔吸光系数 $\epsilon = 1.79 \times 10^5$ L/(mol · cm)。

3.6 样品测定

分别移取市售桶装纯净水和瓶装矿泉水 1、2 各 25 mL 于 50 mL 容量瓶中,按实验方法测定水中溴酸盐含量,并做 8 次平行回收试验,实验结果详见表 1。

表 1 样品中溴酸盐的测定结果 $\mu\text{g/L}$, %

水样	测定值	溴酸盐加入	测得总量	回收量	回收率	RSD
矿泉水①	1.16	50.0	49.8	48.6	97.6	1.21
矿泉水②	2.77	50.0	51.7	48.9	97.8	0.98
纯净水	13.90	50.0	64.6	50.7	101.0	1.64

4 结 语

在磷酸-磷酸二氢钠缓冲溶液中,碘离子被水中溴酸盐定量氧化生成碘,碘和溶液中过量碘离子结合形成的 I_3^- 与阳离子染料 VPB BO 在瞬间缔合生成 VBP BO: $\text{I}_3^- = 1:1$ 的蓝色缔合物,溶液颜色由浅黄色变为艳蓝色。乳化剂 OP 对溶液具有稳定作用。580 nm 波长处,缔合物表观摩尔吸光系数高达 $1.79 \times 10^5 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$,具有极高的灵敏度。应用该方法测定了水体中痕量溴酸盐,实验结果:相对标准偏差 RSD 小于 2%,回收率 97.6% ~ 101%。VPB BO 分光光度法测定水中痕量溴酸盐具有操作简便、快速、准确等优点,这一新方法对检测、控制水中溴酸盐具有重要意义。

参考文献:

[1] Cipparone L A, Diehl A C, Speitel G E Jr. Ozonation and BDOC removal: effect on water quality[J]. American Water Works Association, 1997,89(2):84-97.

[2] Gunten U V, Oliveras Y. Advanced oxidation of bromide-containing waters bromate formation mechanisms[J]. Environmental Science & Technology, 1998,32(1):63-70.

[3] Sadiq R, Rodriguez M J. Disinfection by-products (DB-

Ps) in drinking water and predictive models for their occurrence: a review[J]. Science of The Total Environment, 2004, 321(1-3):21-46.

[4] Kurokawa Y, Maekawa A, Takahashi M, et al. Toxicity and carcinogenicity of potassium bromate: a new renal carcinogen[J]. Environmental Health Perspectives (USA), 1990, 87:309-335.

[5] Melnick R L. An alternative hypothesis on the role of chemically induced protein droplet ($\alpha 2\text{u}$ -globulin) nephropathy in renal carcinogenesis[J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 1992,16(2):111-125.

[6] World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality[S]. (第一版),1993.

[7] 中华人民共和国卫生部. 生活饮用水卫生标准 GB5749-2006 [S]. 2006.

[8] EPA. Stage 1 disinfectants and disinfection byproducts rule [EB/OL]. [1998-12-16] [2008-12-23]. http://www.epa.gov/ogrodw_ooo/mdbp/qrqst1.pdf.

[9] Mitrakas M G. Bromate determination in water using chlorpromazine after correction of chlorinating agents and humic substances interference[J]. Journal of Analytical Chemistry, 2007,62(11):1055-1063.

[10] Romele L, Achilli M. Spectrophotometric determination of low levels of bromate in drinking water after reaction with fuchsin[J]. Analyst, 1998,123(2):291-294.

[11] Joyce R J, Dhillon H S. Trace level determination of bromate in ozonated drinking water using ion chromatography [J]. Journal of Chromatography, 1994,671(1/2):165-171.

[12] 施文健. 维多利亚艳蓝及其缔合物可见光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(11):2053-2056.