

# 动力学光度法比均定中变换同时测定水中 $\text{BrO}_3^-$ 与 $\text{IO}_3^-$

任建敏, 吴四维

(重庆工商大学环境与生物工程学院, 重庆 400067)

**摘要:** 应用动力学光度法, 在不经分离的条件下, 采用比均定中变换同时测定水样中  $\text{BrO}_3^-$  与  $\text{IO}_3^-$ , 优化了试验条件, 试验了不同干扰离子对测定的影响。  $\text{BrO}_3^-$  与  $\text{IO}_3^-$  在 0.10 mg/L ~ 3.50 mg/L 范围内线性关系良好, 检出限分别为 0.01 mg/L 与 0.02 mg/L, RSD 分别为 2.8% 与 2.0%, 回收率为 97.2% ~ 104%。

**关键词:**  $\text{BrO}_3^-$ ;  $\text{IO}_3^-$ ; 动力学光度法; 比均定中变换; 水质; 同时测定

**中图分类号:** O657.32      **文献标识码:** B      **文章编号:** 1006-2009(2007)05-0035-03

目前我国自来水多采用液氯、 $\text{ClO}_2$ 、漂白粉消毒, 瓶装纯净水以臭氧消毒为主。臭氧消毒会使水中  $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$  氧化生成  $\text{BrO}_3^-$  与  $\text{IO}_3^-$ <sup>[1]</sup>, 近年来发现  $\text{BrO}_3^-$  是潜在的致癌物质<sup>[2]</sup>。因此, 饮用水含臭氧氧化副产物问题已引起人们的广泛重视。目前测定  $\text{BrO}_3^-$  与  $\text{IO}_3^-$  的方法主要有电化学极谱法<sup>[3]</sup>、离子色谱法<sup>[4]</sup>等, 均存在操作繁琐、组分间干扰大、灵敏度低、对分析仪器要求高等问题, 难以满足饮用水痕量分析的要求。今采用动力学光度法, 运用比均定中处理, 在不分离的前提下同时测定水中  $\text{BrO}_3^-$  与  $\text{IO}_3^-$ , 结果令人满意。

## 1 方法原理

假设被测组分 A 与 B 能与同一反应试剂 R 按下述反应生成吸光物质  $\text{P}_A$  与  $\text{P}_B$ :



如反应 (1) (2) 服从一级反应动力学模型, 则有:

$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = k_A C_A + k_B C_B \quad (3)$$

式中,  $k_A$ 、 $k_B$  为速率常数;  $C_A$ 、 $C_B$  为被测组分 A 与 B 在反应时间  $t$  时的浓度;  $[\text{P}]$  为 R 与 A 和 B 在反应时间  $t$  的产物  $\text{P}_A$  与  $\text{P}_B$  的总浓度。若 A 与 B 无相互作用, 则在一定的浓度范围, 体系总吸光值等于  $\text{P}_A$  与  $\text{P}_B$  吸光值之和, 即:

$$A_P = A_{P_A} + A_{P_B} \quad (4)$$

上式用被测组分 A 与 B 的浓度表达可写成:

$$A_P = \sum_i E(i, t) C_i^0 \quad (5)$$

式中,  $C_i^0$  为  $i$  物质初始浓度;  $E(i, t) = \epsilon_\lambda (1 - e^{-kt})$ ,  $\epsilon_\lambda$  为  $i$  物质的摩尔吸光系数, 在确定波长、一定温度下为一常数。因此, 体系总的吸光值在  $A_P$  波长一定时, 与温度的关系可以通过不同时刻  $t$  对应的  $A_{P(t)}$  动力学曲线来描述。

对于被测二元组分 A 与 B 体系, 如果式 (5) 被  $E(B, t)$  相除, 则变为:

$$D_A = \frac{A_{P(t)}}{E(B, t)} = \frac{E(A, t)}{E(B, t)} C_A^0 + C_B^0 \quad (6)$$

式中,  $E(B, t)$  不能为 0 即 B 与试剂 R 的产物  $\text{P}_B$  在测定波长能吸光。  $E(A, t)$  与  $E(B, t)$  分别为  $\text{P}_A$  与  $\text{P}_B$  的吸光值  $A-t$  动力学曲线的斜率, 与对应  $t$  时刻的吸光值成正比。显然  $D_A$  在温度一定时, 是  $t$  与  $C_A^0$  的函数。

若二元组分动力学吸光值采用比均定中心处理, 并设比均中心值为  $Q$  则式 (6) 比均定中心变换后, 其  $D_A$  变为  $MC(D)_A$ , 对应的表达式为:

$$MC(D)_A = MC \left[ \frac{E(A, t)}{E(B, t)} C_A^0 \right] \quad (7)$$

同理可得另一组分 B 满足:

$$MC(D)_B = MC \left[ \frac{E(B, t)}{E(A, t)} C_B^0 \right] \quad (8)$$

上二式表明, 在二元组分彼此无干扰、与同一试剂的产物均能吸光而且温度一定的条件下,  $MC(D)$  是  $t$  与  $C_i^0$  的函数。若反应时间  $t$  一定, 则  $MC(D)$  与对应组分的初始浓度成线性关系, 且截距为  $Q$  这是动力学比均定中光度法同时测定多元

收稿日期: 2006-12-12 修订日期: 2007-07-06

作者简介: 任建敏 (1964-), 男, 四川渠县人, 副教授, 博士, 主要从事功能材料、物理化学、分析化学的教学与科研工作。

组分的理论基础。

## 2 试验

### 2.1 主要仪器与试剂

TU-1800PC 型紫外可见分光光度计, 北京普析通用仪器有限公司; Millipore 超纯水机, 美国密理博公司。碘化钠、硫酸、 $\text{KBrO}_3$ 、 $\text{KIO}_3$ , 分析纯, 重庆市化学试剂公司。

### 2.2 试验方法

#### 2.2.1 $MC(D) - C$ 回归方程

称取碘化钠, 用双蒸水配制 250 mL 0.1 mol/L  $\Gamma$  贮备液; 移取浓硫酸, 配制 250 mL 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  贮备液。

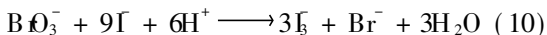
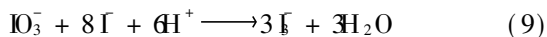
准确称取 0.3264 g  $\text{KBrO}_3$  与 0.3059 g  $\text{KIO}_3$ , 用双蒸水配制 250 mL 1 g/L  $\text{BrO}_3^-$  与  $\text{IO}_3^-$  贮备液, 再按试验要求配成不同质量浓度的混合标准溶液。在 352 nm 处测定不同标准溶液不同时刻对应的吸光值, 再作对应质量浓度下的比均定中变换  $MC(D)$ , 得出该组分的  $MC(D) - C$  回归方程<sup>[5]</sup>。

#### 2.2.2 样品测定

在与获得组分  $MC(D) - C$  回归方程相同的条件和步骤下, 得出未知样品中相应组分的  $MC(D)$ , 计算其对应的  $\text{BrO}_3^-$  与  $\text{IO}_3^-$  浓度。

## 3 结果与讨论

$\text{BrO}_3^-$  与  $\text{IO}_3^-$  在酸性介质中与  $\Gamma$  发生如下反应:



试验发现,  $\text{IO}_3^-$  在酸性介质中与  $\Gamma$  反应生成快速, 而  $\text{BrO}_3^-$  与  $\Gamma$  反应相对较慢。因此, 可采用动力学比均定中光度法同时测定两个组分。

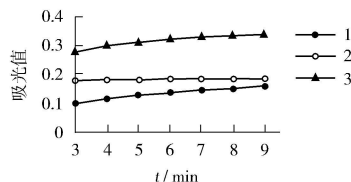
### 3.1 $\text{BrO}_3^-$ 、 $\text{IO}_3^-$ 与 $\Gamma$ 反应的动力学吸光值曲线

在环境温度 28 °C,  $\Gamma$  浓度 0.01 mol/L,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度 0.05 mol/L 条件下, 分别测定不同质量浓度、不同配比的  $\text{BrO}_3^-$  与  $\text{IO}_3^-$  混合标准溶液在不同时间的吸光值。 $\text{BrO}_3^-$ 、 $\text{IO}_3^-$  与  $\Gamma$  反应的  $A - t$  动力学曲线见图 1。

### 3.2 $MC(D) - t$ 曲线与 $MC(D) - C$ 回归方程

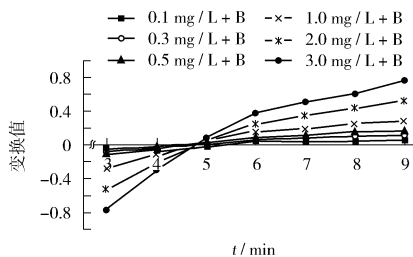
按试验方法, 反应开始 3 min 后, 每间隔 1 min 测定吸光值, 并与各固定组分质量浓度对应吸光值之比, 然后采用比均定中变换, 获得  $\text{BrO}_3^-$  与  $\text{IO}_3^-$

的  $MC(D) - t$  曲线, 分别见图 2 图 3。



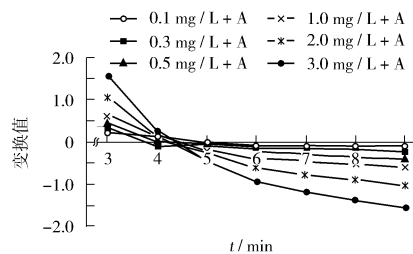
1 — 0.50 mg/L  $\text{IO}_3^-$  与  $\Gamma$  反应的  $A - t$  动力学曲线;  
2 — 0.50 mg/L  $\text{BrO}_3^-$  与  $\Gamma$  反应的  $A - t$  动力学曲线;  
3 — 0.50 mg/L  $\text{BrO}_3^-$ 、 $\text{IO}_3^-$  混合标准溶液与  $\Gamma$  反应的  $A - t$  动力学曲线

图 1  $\text{BrO}_3^-$ 、 $\text{IO}_3^-$  与  $\Gamma$  反应的  $A - t$  动力学曲线



B — 固定组分 0.50 mg/L  $\text{IO}_3^-$  在 28 °C、0.01 mol/L  $\Gamma$ 、0.05 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、352 nm 处的  $\text{BrO}_3^-$   $MC(D) - t$  曲线

图 2  $\text{BrO}_3^-$  的  $MC(D) - t$  曲线



A — 固定组分 0.50 mg/L  $\text{BrO}_3^-$  在 28 °C、0.01 mol/L  $\Gamma$ 、0.05 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、352 nm 处的  $\text{IO}_3^-$   $MC(D) - t$  曲线

图 3  $\text{IO}_3^-$  的  $MC(D) - t$  曲线

从  $MC(D) - t$  曲线得出不同反应时刻对应的  $MC(D) - C$  回归方程, 见表 1。 $\text{IO}_3^-$  与  $\text{BrO}_3^-$  的线性范围均为 0.10 mg/L ~ 3.50 mg/L。

3.3 固定组分质量浓度对  $MC(D) - C$  回归系数的影响

在  $\text{BrO}_3^-$  与  $\text{IO}_3^-$  混合标准溶液质量浓度 0.10 mg/L ~ 3.50 mg/L 范围内, 改变固定组分的质量浓度分别为 0.10 mg/L、1.00 mg/L, 与另一组分梯度混合, 后与过量的  $\Gamma$  反应, 按试验方法获得不同反应时刻对应的  $MC(D) - C$  方程, 其回归系数均 > 0.990 说明固定组分质量浓度对测定结果的影响不明显。

表 1 不同反应时刻对应的  $MC(D) - C$  回归方程<sup>①</sup>

分析物	反应时间 $t/\text{min}$	回归方程	回归系数 $r$
$\text{IO}_3^-$	6	$y = -0.2838x + 0.0808$	0.9926
	7	$y = -0.3621x + 0.0751$	0.9980
	8	$y = -0.4173x + 0.0869$	0.9988
	9	$y = -0.4775x + 0.1080$	0.9996
$\text{BrO}_3^-$	6	$y = 0.1157x + 0.0215$	0.9986
	7	$y = 0.1576x + 0.0277$	0.9986
	8	$y = 0.1920x + 0.0405$	0.9974
	9	$y = 0.2432x + 0.0386$	0.9998

① 各回归方程均在固定组分质量浓度 0.50 mg/L 条件下获得。

### 3.4 方法检出限

测定 10 份空白样品, 以 3 倍标准偏差确定方法检出限  $\text{BrO}_3^-$  为 0.01 mg/L,  $\text{IO}_3^-$  为 0.02 mg/L。

### 3.5 精密度与准确度

配制 10 份 0.50 mg/L  $\text{BrO}_3^-$  与  $\text{IO}_3^-$  混合标准溶液, 按获得  $MC(D) - C$  回归方程的步骤测定, RSD 分别为 2.8% 与 2.0%, 回收率分别为 101% 与 104%。

为了验证方法的准确性, 测定不同质量浓度的  $\text{BrO}_3^-$  与  $\text{IO}_3^-$  混合标准溶液, 回收率为 97.2% ~ 104%。

### 3.6 干扰离子对测定结果的影响

试验了不同干扰离子对  $\text{BrO}_3^-$  与  $\text{IO}_3^-$  测定的影响, 结果表明, 在酸性介质中, 对 I 无氧化性或  $\text{BrO}_3^-$  与  $\text{IO}_3^-$  无还原性的离子, 如  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{ClO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$  等, 即使高于被测离子 200 倍以上, 对测定结果的影响都很小; 而  $\text{MoO}_4^{2-}$ 、 $\text{WO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_2^-$  等, 以及硫化物与亚硫酸盐等, 因会与 I 或  $\text{BrO}_3^-$  与  $\text{IO}_3^-$  发生反应, 从而影响测定结果。

### 3.7 样品测定

用该方法测定实际水样, 并作加标回收试验, 加标量 0.50 mg/L, 结果见表 2。

表 2 样品测定结果 ( $n = 4$ )

样品	测定值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$		加标后测定值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$		回收率 %	
	$\text{IO}_3^-$	$\text{BrO}_3^-$	$\text{IO}_3^-$	$\text{BrO}_3^-$	$\text{IO}_3^-$	$\text{BrO}_3^-$
长江水	—	0.01	0.512	0.511	102	100
饮用泉水	0.03	0.07	0.498	0.507	93.6	87.4
桶装水	0.05	0.09	0.506	0.510	91.2	84.0

## 4 结论

采用动力学光度法比均定中变换同时测定水中  $\text{BrO}_3^-$  与  $\text{IO}_3^-$ , 与现有方法<sup>[6-9]</sup>相比, 更加简便、快速, 且灵敏度高, 重现性好, 动力学测定范围较宽, 有一定的实用价值。

### [参考文献]

- [1] CHARLES L, PEPIN D. Electrospray ion chromatography-tandem mass spectrometry of oxyhalides at subppb levels[J]. Anal Chem, 1998, 70(2): 353-359.
- [2] CHUBAR N I, SAMAN DOU V F, KOUTSV S et al Adsorption of fluoride, chloride, bromide, and bromate ions on a novel ion exchanger[J]. J Colloid and Interface Science, 2005, 291(1): 67-74.
- [3] TEMERK Y M, AHMED M E, KAMAL M M. Differential pulse polarography determination of iodate, bromate and periodate[J]. Anal Bioanal Chem, 1980, 301(5): 414-416.
- [4] SILVANO C, STEFANO P, SARA V. Chloride interference in the determination of bromate in drinking water by reagent free ion chromatography with mass spectrometry detection[J]. J Chrom, 2005, 1085(1): 42-46.
- [5] ABBAS A, MORTEZA B. Mean centering of ratio spectra as a new spectrophotometric method for the analysis of binary and ternary mixtures[J]. Talanta, 2005, 66(3): 712-720.
- [6] ENSAFIA A, DEHAGH IG B. Flow injection simultaneous determination iodate and periodate by spectrophotometric and spectrophotometric detection[J]. Anal Sci, 2000, 16(1): 61-64.
- [7] AFKHAM IA, MADRAKIAN T, ZAREIA R. Spectrophotometric determination of periodate, iodate and bromate mixtures based on their reaction with iodide[J]. Anal Sci, 2001, 17(10): 1199-1202.
- [8] AFKHAM IA, ZAREIA R. Simultaneous kinetic spectrophotometric determination of periodate-bromate and iodate-bromate mixtures using H-point standard addition method[J]. Talanta, 2003, 60(1): 63-71.
- [9] 陶钢, 牛星梅, 许立峰. 离子色谱法测定地表水中阴离子体系的研究[J]. 环境监测管理与技术, 1999, 11(1): 24-26.

本栏目责任编辑 姚朝英