

# 微量硼的分析方法比较

杨海云, 李海民, 孟瑞英

(中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

**摘要:** 对现有的几种微量硼的分析检测方法进行了简要的叙述, 并比较了这些方法的利弊, 特别介绍了用甲亚胺-H分光光度法测卤水中的硼含量时, 合成显色剂时需注意的一些问题。

**关键词:** 硼; 微量分析

中图分类号: O612.3

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2005)04-0058-03

## 0 引言

硼广泛存在于自然界中, 硼的存在形式主要有3种: 1. 以机械混入物形式存在, 它们是粉砂中的长石、云母等矿物; 2. 呈被粘土质点吸附状态存在; 3. 以蒸发岩类矿物杂质形式存在。由于硼在各物质中的含量对物质性质及其存在环境有较大的影响, 这就决定了在一些特殊环境对硼要跟踪监测, 由此就对不同含硼量样品的分析测试方法提出了要求, 本文对不同含硼量范围的样品所采用的分析测试方法进行了分析比较, 提出了用甲亚胺-H分光光度法测卤水中的硼含量时, 显色剂合成需注意的一些问题。

根据样品中硼含量的不同, 硼的分析测试方法分为常量分析法和微量分析法。常量分析法主要为容量分析法; 微量分析法主要有分光光度法、单扫示波极谱法、离子选择电极法等, 每种方法都有一定的适用范围和对象, 本文主要介绍微量分析法。

## 1 几种硼的微量分析方法的比较

### 1.1 微量滴定法

此法是一种利用已知浓度的试剂溶液, 与欲测组分的试液发生化学反应, 反应迅速而定量地完成, 根据所用标准溶液的浓度和体积(从滴定管上读取)及其当量关系, 算出试液中欲测组分的含量, 优点是操作简便、迅速、准确、费用低。微量甘露醇法测硼, 即采用这种方法。不论硼以何种形式存在, 用酸处理后, 硼转化为硼酸形式, 在试样溶液中加入甘露醇, 则生成一种羟基络合物, 此种络合物较易离解出氢离子, 用标准碱直接滴定, 从而间接测出硼含量。例如镀镍废水中的硼, 由于硼含量较低, 采用阳离子交换树脂分离硼, 并消除阳离子干扰后, 使甘露醇与硼酸形成络合物, 释放出的氢离子用微量滴定法滴定。此法的优点是, 一般的分析方法在滴定过程中, 随着标准碱的加入, pH值逐渐增高, 凡是在滴定过程中能形成氢氧化物沉淀的金属离子, 对此测定方法均有干扰, 需提前加以排除, 而采用强酸型阳离子交换树脂处理水样, 所有干扰测定的阳离子均被消除, 不需其它的步骤, 但由于此方法最低检测限为0.01 mg/L, 因此此法只适用于硼含量 $\geq 0.01$  mg/L的试样, 一般用于镀镍废水中微量硼的测定。

## 1.2 分光光度法

分光光度法又称吸收光谱法,是利用不同含硼量试样溶液对单色器(棱镜或光栅)发出的单色光的吸收能力的不同而间接测定物质含量的方法,所用的仪器称为分光光度计。它是基于被测样品中硼含量的不同,首先利用显色反应把预测组分转化为有色化合物,然后用分光光度计测溶液的吸光度,由此可间接测定被测元素的含量。此法的优点是,选择性好、干扰少、灵敏度高。它的缺点是对显色剂的要求较高,有色化合物的组成要恒定,化学性质要稳定;如果显色剂有颜色,则要求有色化合物与显色剂之间颜色的差别要大,显色反应的条件要易于控制。根据所采用的分析原理和仪器的不同,笔者认为此类方法大致可分为以下几种:

1. 甲亚胺-H 分光光度法:在酸性条件下,甲亚胺-H 与硼形成黄色配合物,显色程度与硼的浓度成正比。于波长 410 nm 处,用 1 cm 比色皿,以试剂空白为参比,测定吸光度。一些干扰离子如 Al、Ti、Fe 等对测定有干扰,可用 EDTA 予以隐蔽,但 Be 对测定有干扰,因此含 Be 离子溶液不能采用此法。由于显色反应速度随温度的升高而加快,所以显色络合物的生成速度加快,但灵敏度有所下降,若络合物最大吸收时间增长,灵敏度提高,根据比较试验,一般选用络合物在室温下放置 70 min 进行测定,此方法的关键在于显色剂甲亚胺-H 的合成。

2. 萃取-姜黄素分光光度法:含硼溶液用 2-甲基-2,4-二戊醇-1-甲基异丁基甲酮萃取液将硼萃取到有机相,在酸性溶液中硼与姜黄素生成红色化合物,于波长 510 nm 处,用 0.5 cm 比色皿,以空白溶液为参比,在 45 min 内测定样品和标准系列溶液吸光度。此方法的缺点是萃取过程较复杂,尽量避免用玻璃器皿,以避免玻璃中硼的污染,采用铂金材料。

3. 姜黄素分光光度法:首先将样品酸化,然后在酸性溶液中加入醋酸丁酯,在 40℃ 恒温水浴上加热,加入姜黄素,继续在水浴上放 20 min,硼与姜黄素合成红色络合物,于波长 540 nm 处,用 1 cm 比色皿,以空白溶液为参比,测定络合物的吸光度。此法灵敏度较高、简单快速,一般用

于粮食、水质中硼的测定。

4. 胭脂红光度法:在浓硫酸介质中,硼以阳离子形式存在,它与胭脂红反应,生成兰色络合物。于波长 610 nm 处,用 1 cm 比色皿,以空白溶液为参比,显色反应 90 min 后测定样品和系列标准溶液吸光度。此法胭脂红试剂的浓度应最好保持在 0.02% (质量分数),而且由于硼-胭脂红络合物的显色速度比较慢,应在 25℃ 水浴中加热 90 min 反应才能接近完成。本法硫酸浓度在 90%—94% 时,络合物的吸光度值最大,由于要大量接触浓硫酸,方法受到一定的限制。

5. 浸提分光光度法:将样品烘干加盐酸溶解,先振荡 2 h,用快速滤纸过滤,吸取滤液进行提取和掩蔽,使待测溶液中的硼元素无干扰的全部释放出来,加入乙酸铵-EDTA 二钠盐缓冲溶液混匀,并与甲亚胺溶液反应,于波长 420 nm 处,用 1 cm 比色皿,以空白溶液为参比,在 60 min 后测定样品和标准系列溶液吸光度。浸提法对振荡、浸取过程和显色过程的温度要求在 15±2℃ 或在 25±2℃ 下完成,且在提取硼元素前应加活性炭脱色,如果不加活性炭,在滤液中也不加氧化剂。此方法操作比较麻烦,并且反应要求在塑料瓶中进行,一般用于植物中微量硼的测定。

6. 荧光光度法:在中性或弱碱性介质中,核固红与硼形成荧光络合物,用磷酸盐缓冲溶液控制酸度,核固红与硼形成络合物的速度较慢,室温下反应 60 min 荧光强度最大,且在 8 h 内基本不变,激发和发射波长分别为 528 nm 和 544 nm。此法的优点是可以在中性或弱碱性介质中进行测定,对操作者的损害较小。缺点是对干扰离子的要求比较高,在实际操作中一般用于测定钢样及高温铁基镍合金中的微量硼。

## 1.3 离子选择电极法

离子选择性电极是一种根据膜电位原理直接、间接利用电位的测量来检测离子活度的指示电极,具有选择性好、结构简单、测量范围宽、速度快、适用性较广并能进行连续自动分析等优点。离子选择电极法则是利用离子选择性电极作为指示电极来确定滴定终点,它与普通滴

定相似,但由于用电极取代了指示剂,因而有许多优点,能分析普通滴定难以胜任的项目,并且适用于自动化。此法主要用于检测含 Nb、Ta 高温合金和钢中的硼,在石英烧杯中,加硼标准液,用硫—磷混酸处理溶液,蒸至冒白烟,放冷后加入 HF,放置 1 h 后,加入 EDTA 溶液和 KOH,调节 pH 值在 5.4~6.2 之间,在 216 型离子分析仪上测定电位,通过测定样品电位来间接测定样品中硼含量的方法。该法可克服 Nb、Ta 的干扰,但 pH 值的适宜范围比较窄,一般比较难于控制,需用硫—磷混酸处理样品,操作步骤比较复杂,较费时间,一般只用于测高温合金和钢中的硼。

#### 1.4 单扫示波极谱法

在 pH 值 5.8 的乙酸铵—硫酸底液中,硼与甲亚胺—H 反应形成的配合物在滴汞电极上产生一个灵敏的还原波,硼浓度与峰高呈良好的线性关系。此法需用 MP-2 型溶出分析仪、3 电极系统,此法用于矿泉水和叶面肥料中硼的测定,操作简便、准确度好,但是也需用 1:1 的硫酸。该方法中乙酸铵底液 pH 值的大小与配合物的波高密切相关,底液 pH 升高,配合物的生成速度和波峰增高较快,因此对 pH 值的控制非常关键;乙酸铵底液与甲亚胺—H 的用量对波高也有影响,一般用 1.0 mL 的乙酸铵,其它共存离子可用 EDTA 掩蔽。

#### 1.5 光谱法

该法采用碱金属和锌粉为缓冲剂,将样品与缓冲剂按 1:1 处理,置于坩埚中用不含硼的玻璃棒搅拌,以背景为内标,将样品装入小孔石墨电极中,滴水润湿,阴干后,在交流电弧中摄谱。该法操作简单、快速,可适应大批量生产的需要,节省时间,提高生产效率,但缺点是所用设备较多,需要 1 m 光栅摄谱仪或 2 m 光栅摄谱仪、交流电弧发生器、黑度仪等,一般用于测化探样品中的硼。

## 2 结 论

针对不同含硼量的样品应采用不同的测硼方法,对各种方法比较后可以判定在测卤水样品中硼含量时,采用甲亚胺—H 分光光度法较好,但此方法的关键在于合成甲亚胺—H 显色剂,根据对卤水中硼含量的测定体会,采用此法合成甲亚胺—H 显色剂时应注意以下问题:

1. H—酸在水中溶解时温度不能太高,最好在水浴锅中进行,温度保持在 30~40℃,且不停的搅拌,直至溶液澄清透明;

2. 在加水杨醛时,尽量在密封、可调节的器皿中进行、均匀滴加,同时加以搅拌;

3. 在洗涤时,应多洗几次,直至洗出液为浅黄色或无色为止;

4. 在配制甲亚胺—H 显色剂时,可将甲亚胺—H 与抗坏血酸置于玻璃烧杯中,稍加热,同时加以搅拌使其溶解,冷却后转移至聚乙烯瓶中,该溶液在冰箱中可稳定 3~4 d。

#### 参考文献:

- [1] 中国科学院青海盐湖研究所分析室. 卤水和盐的分析方法[M]. 第二版. 北京: 科学出版社, 1988.
- [2] 吴本复, 叶红鹰. 姜黄素法测定微量硼[J]. 理化检验—化学分册, 1996, 32(4): 44—45.
- [3] 蒋重熙. 离子选择电极法测定含 Nb、Ta 高温合金和钢中硼[J]. 冶金分析, 1999, 19(1).
- [4] 张玉萍, 蔡利华. 浸提法测植株硼的探讨[J]. 塔里木农垦大学学报, 2001, 2.
- [5] 张文德. 单扫示波极谱法测定硼的研究[J]. 理化检验—化学分册, 2003, 39(7).
- [6] 李建中, 王占玲, 谢红, 张竹君. 微量硼的荧光光度测定法[J]. 分析化学, 1992, 20(3): 281~282.
- [7] 严建平. 化探样品中微量硼和锡的光谱定量测定[J]. 黑龙江地质, 2001, 12(3).
- [8] 李龙泉, 林长山, 朱玉瑞, 吕敬慈, 江万权. 定量化学分析[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1997.
- [9] 丘山, 丘星初, 沙志勇, 周国武. 电镀废水中微量硼的滴定[J]. Plating and Finishing, 2004, 26(2).

(下转第 66 页)

## Current State of the Development and Utilization of Bromine and Magnesium Resources in Dead Sea

GUO Ru-xin

(*Tianjin Soda Works, Tianjin 300450, China*)

**Abstract:** The paper presents a review on the development and comprehensive utilization of bromine and magnesium resources in Dead Sea at Israel and Jordan. It covers the composition of brine, the mineral reserves, as well as the current state of the production of bromine, its derivatives and magnesium chemicals.

**Key words:** Bromine; Magnesium; Dead Sea; Israel; Jordan

---

(上接第 60 页)

## Comparison of the Methods for Microanalysis of Boron

YANG Hai-yun, LI Hai-min, MENG Rui-ying

(*Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China*)

**Abstract:** This paper described briefly a few methods for microanalysis of boron, and compared the advantages and disadvantages of them. In particular, it emphasized that when boron was measured with methylene amine H, we must pay particular attention to some problems.

**Key words:** Boron; Microanalysis

---

## 《盐湖研究》合订本征订启事

《盐湖研究》是原国家科委批准的学术类自然科学期刊,由中国科学院青海盐湖研究所主办,科学出版社出版,1993年创刊并在国内外公开发行人。《盐湖研究》自公开发行人以来,深受广大读者的厚爱,为了便于我刊读者和文献情报服务单位系统收藏,编辑部已完成2000年—2003年《盐湖研究》的合订本装订工作。合订本共计3册,每册仅收取工本费90元。数量有限,欲购者请与《盐湖研究》编辑部联系,联系电话:0971—6301683。