

离子选择电极法测定 海洋沉积物中的硼*

韩桂荣

(中国科学院海洋研究所)

测定海洋沉积物中的硼,对沉积物地球化学的研究有重要意义。以往测定底质中的硼往往采用次甲基蓝比色法^[1]或乙基紫比色法^[2],这二种方法因其重现性较差,而不易得到良好的结果。本文采用四氟硼酸根离子选择性电极,测定海洋沉积物中的硼,结果较好。

近年来,离子选择性电极迅速普及于各个分析领域。关于氟硼酸根离子选择性电极,Carlson等^[3]已进行了较详细的讨论。利用氟硼酸根电极测定海洋沉积物中的硼已有报道,但因其预处理方法繁琐,或溶样不完全而影响测定结果。本文采用将沉积物样品经磷酸和氢氟酸消化溶解后,不需要分离而直接测定,该方法简便、快速、适于大批量分析。

式中: E——电极响应电位; $E^{\circ'}$ ——当 $a_{BF_4^-} = 1$ 时其电位; R——气体常数; T——绝对温度; F——法拉第常数; a——表示活度; r——活度系数; c——表示浓度。

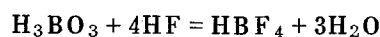
活度系数 r 与溶液的离子强度有关。当溶液的离子强度保持一定时,活度系数 $r_{BF_4^-}$ 为一常数,可将其合并于 $E^{\circ'}$ 项中,得:

$$E = E^{\circ'} - 2.303 \frac{RT}{F} \log c_{BF_4^-} \quad (2)$$

根据式(2),先测定已知 $c_{BF_4^-}$ 的标准溶液,以 $\log c_{BF_4^-}$ 对 E 作工作曲线图,然后测定经处理后的样品,根据工作曲线查算样品中硼的含量。

一、基本原理

底质样品中的硼经消化之后,转变成为可溶性无机硼,在有 F^- 情况下,可以形成 BF_4^- :



溶液中氟硼酸根离子活度对氟硼酸根离子选择性电极响应,结果符合Nernst公式:

$$\begin{aligned} E &= E^{\circ'} - 2.303 \frac{RT}{F} \log a_{BF_4^-} \\ &= E^{\circ'} - 2.303 \frac{RT}{F} \log r_{BF_4^-} \\ &\quad - 2.303 \frac{RT}{F} \log c_{BF_4^-} \quad (1) \end{aligned}$$

二、实验部分

(一) 设备与试剂

1. 仪器 pHs-3型酸度计,精度 $\pm 1mV$ 。
 $p^{BF_4^-}$ 离子选择性电极(中国科学院上海冶金研究所制)。232型饱和甘汞电极(S.C.E)。

测定时将离子选择性电极接酸度计负极,甘汞电极接正极。

2. 试剂 (1) 硼标准溶液:称取5.719克预先在 $50^\circ C$ 下干燥并冷却后的硼酸(优级

* 本文得到赵一阳、吴景阳等同志的指导,在此表示感谢。

纯), 以1000毫升容量瓶定容, 摇匀后转入塑料瓶中低温贮存。此溶液含硼量为1 mg/ml。取此溶液1毫升稀释至100毫升, 为硼标准使用液。此溶液含硼量为10 μ g/ml。(2) 氢氟酸(分析纯)。(3) 磷酸(分析纯)。(4) 乙二胺四乙酸二钠(EDTA, 分析纯) 0.3M。(5) 氢氧化钠(分析纯), 浓度为40%。

(二) 分析步骤

1. 工作曲线的绘制 取不同量的硼标准使用液, 分别置于50毫升塑料杯中; 加入2毫升磷酸并加水使溶液体积达约10毫升; 加1:1氢氟酸13滴(约0.6毫升), 加盖后在沸水浴上氟化3分钟, 取下冷却后加入0.3M的EDTA 2毫升, 并在搅拌下滴加40%氢氧化钠至溶液刚开始澄清; 用精密pH试纸测试, 调至pH为6, 然后稀至50毫升, 插入四氟硼酸根离子选择电极及饱和甘汞电极, 在搅拌状态下读取测定电位值E。以E对 $-\log c_{\text{BF}_4^-}$ (即 p^{BF_4})作图, 即为工作曲线图(图1)。

2. 样品分析 取0.2—0.3克试样于铂坩埚中, 先加入少量水, 以湿润泥样, 再加2毫升磷酸及5毫升氢氟酸, 将其置于预先控制在低温的电炉上加热; 将氢氟酸驱尽; 冷却后转移至塑料杯中, 用水洗涤坩埚数次, 亦转入塑料杯内, 至总体积约为10毫升, 加1:1氢氟酸13滴, 加盖后在沸水浴上氟化3分钟。此步骤与标准溶液同时进行, 以下各步骤与工作曲

线相同。

三、结果与讨论

(一) 电极响应及氟化效率

为验证氟硼酸根电极响应情况, 配制了不同浓度的 BF_4^- 溶液, 用 Na_2SO_4 调节离子强度, 使其保持一致, 然后进行测定。其结果见表1。测定时样品温度为24.7 $^\circ\text{C}$, 按理论计算其响应斜率S应为:

$$S = \frac{RT}{F} \ln 10 = 2.303 \times \frac{8.314 \times 297.9}{96500} = 0.0591\text{V} = 59.1\text{mV}$$

式中R、T、F所代表意义同式(1)。而实测斜率为54.7mV, 与理论斜率相近。

表1 以 NaBF_4 溶液检验电极测定结果

NaBF_4 浓度(M)	p^{BF_4}	测定结果(-mV)
2×10^{-5}	4.699	187
2×10^{-4}	3.699	132
6×10^{-4}	3.222	105
2×10^{-3}	2.699	78

为了验证氟化效率, 本文将氟化后测定结果与用 NaBF_4 溶液直接测定结果进行比较(图2)。从图上可以看出, 虽然二条直线由于测定液介质不同而使其截距(E^0)不同, 但二者的斜率还是相近的, 就是说氟化效率近

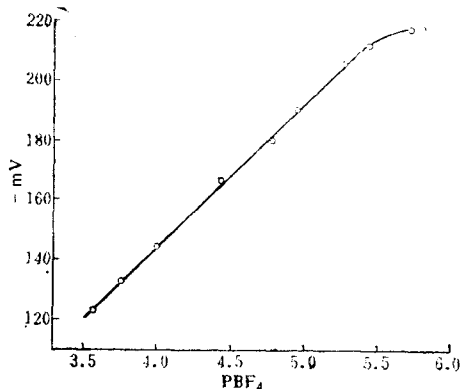


图1 氟硼酸根选择电极工作曲线

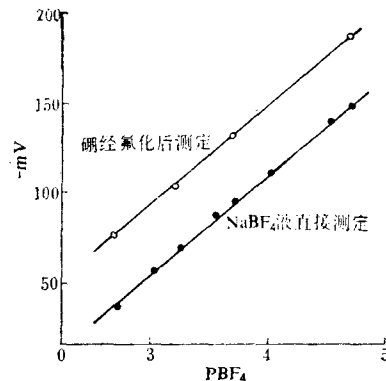


图2 硼的氟化测定结果与 NaBF_4 测定结果比较

100%。

(二) 氟化条件的选择

1. 氟化剂用量 实验证明, 可在较大氢氟酸浓度范围内进行氟化 (图 3), 当 1:1 氢氟酸用量小于 10 滴时, 则硼的氟化不完全。本文选择在 10 毫升体积中加 13 滴 (约 0.6 毫升), 1:1 氢氟酸作为氟化剂。

2. 氟化时间对氟化效率的影响 图 4a 是在沸水浴上氟化的结果。从图 4a 可知, 当在沸水浴上氟化 1 分钟以后, 即可达到最高氟化率。图 4b 是在室温 (25°C) 下氟化的结果。可以看出, 即使在室温下, 10 分钟后亦可以达到最高氟化率, 并且与在沸水浴上最高氟化效率相同。不过, 可以推测, 当室温较低时, 氟化速度将会减慢。本文采用在沸水浴上氟化 3 分钟。如果在分析大量样品时, 可采用室温下氟化 20 分钟或者更长一点的时间。

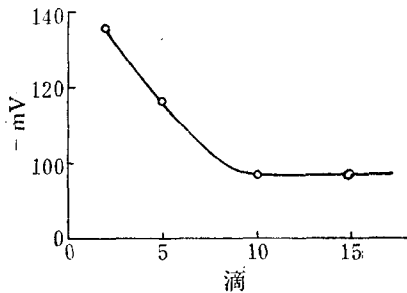


图 3 氟化剂用量对氟化效率的影响

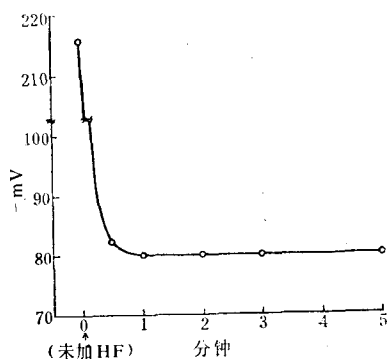


图 4a 氟化时间对氟化效率的影响 (沸水浴氟化)

(三) 酸度的影响和 EDTA 的用量

由图 5 可以看出, 氟硼酸根离子选择电极对于 pH 的允许范围较宽, 在 pH 4—7 范围内均

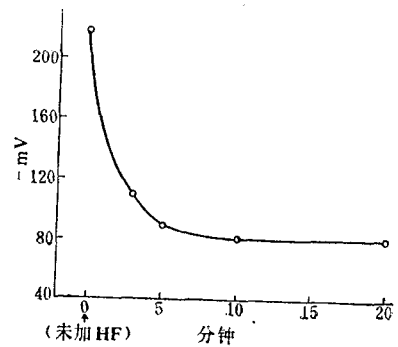


图 4b 氟化时间对氟化效率的影响 (室温氟化, 25°C)

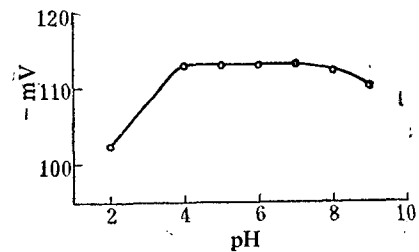


图 5 酸度对测定结果的影响

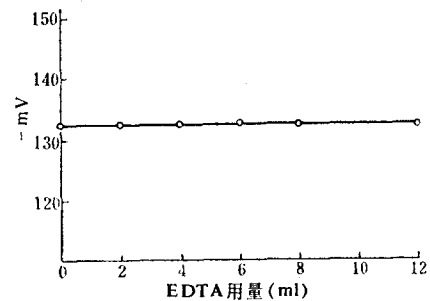


图 6 EDTA 用量对测定结果的影响

可得到较好的结果。本文取 pH 5.5—6。

另外, 本文研究了 EDTA 用量对测定结果的影响 (图 6)。由图可见 EDTA 的用量对测定结果无明显的影响, 即使不加入 EDTA, 亦可得到较好的结果。而使用 EDTA 后, 在加入 NaOH 调 pH 之前, 溶液可出现白色沉淀; 当加入 40% NaOH 调节 pH 接近 6 时, 溶液即由浑浊变为澄清。EDTA 在溶液中既可以络合一些干扰离子, 又起了指示 pH 的作用。最后用精密 pH 试纸指示调节 pH = 6。关于 EDTA 的用量, 以 2 毫升为宜。

表2 不同消化方法测定结果比较

标准样号	标准样含硼量 (ppm)	H ₃ PO ₄ 消化		H ₃ PO ₄ +HF消化	
		测得平均含量 (ppm)	误差 (ppm)	测得平均含量 (ppm)	误差 (ppm)
GSD-2	8	4.5	-3.5	9.5	+1.5
GSD-3	29	15.3	-13.7	30.3	+1.3
GSD-4	45	29.7	-15.3	49	+4
GSD-7	140	54	-86	139	-1

表3 标准样品测定结果

样品号	标准含量 (ppm)	测定结果平均 (ppm)	测定次数	测定结果准确度范围 (%)	相对标准偏差 (%)
GSD-3	29	29.6	8	94—106	5.1
GSD-4	45	46.1	8	91—110	8.3
GSD-5	45	48.5	8	104—109	1.5
GSD-6	46	49.1	4	104—108	1.7
GSD-7	140	135.1	8	92—104	4.8
2027	74	74.9	6	93—109	5.6
3053	99	98.8	5	92—106	6.0
D-554	80	77.2	3	95—97	1.1

注：样品号以GSD为首者，为标准样品，其余为沉积物样品；沉积物样品的“标准含量”由贵阳地球化学研究所提供。

表4 底质样品回收实验测定结果

样品号	样品重量 (g)	添加标准量 (μ g)	测定结果 (ppm)	回收率 (%)
A2	0.2010	0	53	—
	0.2009	10	105	104
	0.1989	10	101	95
A3	0.2011	0	51	—
	0.2004	10	100	98
	0.1991	10	99	96
A4	0.2029	0	50	—
	0.2012	10	105	111
	0.1989	10	99	97
A5	0.2020	0	50	—
	0.2004	10	100	100
	0.1991	10	101	102
GSD-5*	0.1992	0	48	—
	0.2010	10	95	94
	0.2016	10	95	95

续表

样品号	样品重量 (g)	添加标准量 (μ g)	测定结果 (ppm)	回收率 (%)
B1	0.2034	0	130	—
	0.2003	10	178	96
	0.2014	10	177	95
C2	0.3019	0	68	—
	0.2997	10	102	102
	0.2985	10	103	104
D5	0.3004	0	31	—
	0.3018	10	67	109
	0.3014	10	67	109

注：标准样品，其标准含量为45ppm。

(四) 干扰离子的影响

影响氟硼酸根电极测定的离子有ClO₄⁻、I⁻、NO₃⁻及Cl⁻等，其选择系数分别为7.3、0.1、6.5×10⁻³及6×10⁻⁵；从其选择系数来看，虽然ClO₄⁻对电极有强烈干扰，但由于沉积泥样

中一般不含有 ClO_4^- ，因而并不影响测定。关于 I^- 、 Cl^- 及 NO_3^- ，在沉积物中的含量亦不足以影响测定，并且在样品消化过程中，已将其基本驱除。

(五) 沉积物样品消化方法选择及实验验证

本文将 H_3PO_4 与 $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HF}$ 的消化方法进行了比较，结果列入表 2。结果表明，用 H_3PO_4 消化泥样不完全，测定结果偏低；而用 $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HF}$ 消化可使泥样消化较完全，并且操作简单易行，故本文采用 $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HF}$ 消化方法。

为了检验本方法的可靠性，我们进行了标准样测定，结果见表 3。结果表明，标准样测定准确度（测定值/标准值）在 90—110% 范围内。

显然，本方法所得结果较为可靠。我们测定了部分沉积物样品，并做了回收实验，结果列入表 4。从回收实验看来，结果较好。

硼在酸性条件下易挥发，但当介质中含有磷酸时，可抑制硼的挥发^[2]。通过表 3、表 4 亦证明了这一理论。

从标准曲线图（图 1）来看，本方法对测定液最低检出限为 $40\mu\text{g/L}$ ，即 $3.7 \times 10^{-6}\text{M/L}$ ，与电极生产指标相近。低于此浓度时，电极响应呈非线性关系。此外，由于试剂用量较大，致使硼本底升高，因此在测定低含量样品时需扣除试剂空白。

主要参考文献

- (1) 岩石矿物分析编写小组编，1973。硼及硼矿石分析。岩石矿物分析。地质出版社，219—220页。
- (2) 吴景阳、许生杰，1974。乙基紫在比色分析中的应用。分析化学 2(4): 307—310。
- (3) Carlson, R. M. and J. L. Paul, 1968. Potentiometric determination of boron as tetrafluoroborate, *Anal. Chem.*, 40(8): pp. 1292—1295

DETERMINATION OF BORON IN MARINE SEDIMENTS WITH TETRAFLUOROBORATE ION-SELECTIVE ELECTRODE

Han Guirong

(Institute of Oceanology, Academia Sinica)

Abstract

A method for determination of boron in marine sediments using tetrafluoroborate ion-selective electrode is presented in this paper. The method is convenient, rapid and easy to operate. The rate of recovery is within 90—110%.

The electrode response is in good agreement with Nernst formula.