

海水中硼的快速测定方法

李国珍 程德温

(江苏省海水综合利用研究所)

海水、卤水及废水等样品中微量硼的测定方法很多⁽¹⁻³⁾，其中姜黄素法是测硼灵敏度最高的一种，现已被列入美国《水和废水标准检验法》第13版中⁽³⁾。我们以姜黄素-分光光度法测定海水中微量硼时，在标准曲线中加入了与海水样相当的无硼人工海水，消除了阴阳离子的干扰，在半年多的海水中硼的间断性测定试验方面，获得了较满意的结果，其相对标准偏差为3.1%，测一批样品仅需4小时，因此，该法是测定海水中硼的快速准确的较好方法。

一、试验方法及结果

1. 试剂和仪器

(1) 姜黄素：0.004%。称取0.1200g姜黄素于塑料烧杯中，分数次加入95%的乙醇300ml，加15g草酸，用塑料棒搅拌，使其溶解，过滤于塑料瓶中，放置5—7天后使用。

(2) 硼标准溶液：称取基准硼酸0.5715g，溶于1L容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，贮于塑料瓶中，此溶液1ml含硼0.1mg。

(3) 无硼人工海水：按朱树屏配方⁽¹⁾配制。见表1。将以上称量物溶于1L容量瓶

中，用水稀释至刻度，混匀，贮于塑料瓶中，静置沉清。

(4) 仪器：HHS型恒温水浴锅；50ml石英烧杯；72型分光光度计。

2. 海水中硼的测定步骤

(1) 最佳条件的选择：按文献⁽³⁾中姜黄素法确定的最佳条件进行。

(2) 标准曲线的绘制：于5个50ml容量

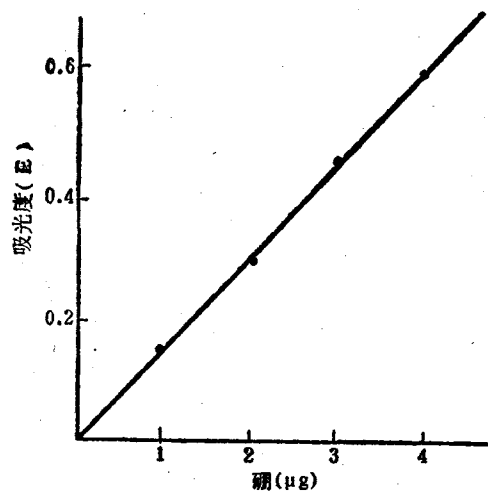


图1 硼标准曲线图

Fig.1 Curve of determination of Boron in sea water

表1 无硼人工海水配方

Tab.1 Preparation of standard seawater without Boron

名称	NaCl	MgCl ₂ ·6H ₂ O	Na ₂ SO ₄	CaCl ₂	KCl	NaHCO ₃	KBr
称重(g)	23.477	10.629	3.917	1.102	0.664	1.92	0.096

瓶中各加入25ml无硼人工海水和0.1mol/L盐酸1ml,分别加入1ml溶液含10 μ g硼的标准溶液0, 5, 10, 15, 20ml, 用水稀释至刻度, 混匀。此标准系列每ml含0, 1, 2, 3, 4 μ g 硼。

吸取标准系列各1ml分别移入5个50ml石英烧杯中, 加入4ml姜黄素溶液, 摇动均匀, 于55 \pm 2 $^{\circ}$ C的水浴中蒸发至干, 再继续蒸干半小时, 取下, 以95%乙醇分数次溶解于25ml比色管中(用塑料棒搅拌), 用乙醇稀释至刻度, 混匀, 用干滤纸由低浓度到高浓度依次过滤于1cm比色皿中, 以水为参比液在550nm处测定吸光度(E), 以硼的浓度为横座标, 吸光

度为纵座标绘制标准曲线, 见图1。

(3) 海水中硼的测定: 吸取25ml海水于50ml容量瓶中, 加入0.1mol/L盐酸1ml, 用水稀释至刻度, 混匀。吸取1ml试液于50ml石英烧杯中, 加入4ml姜黄素溶液, 以下按标准曲线操作步骤进行, 将测得的吸光度在标准曲线上查出相当的硼量。

3. 海水中硼的测定试验及方法比较

(1) 姜黄素法间断性测硼结果的标准偏差: 1982年9月9日, 在连云港的黄窝和海头湾两地取表层海水进行半年时间的间断性测定, 其测定结果和标准偏差如表2。由表2可以看出, 对同一个海水样品在半年多的时间里进行了16次测定, 其结果的标准偏差和相对标准偏差都是比较小的, 说明方法是比较稳定的。

(2) 姜黄素法测硼的回收率试验: 取25ml海水于50ml容量瓶中, 加0.1mol/L盐酸1ml, 加50 μ g 硼标准溶液, 用水稀释至刻度, 混匀。吸取1ml试液按上述步骤测定硼的含量, 将测得值减去0.5ml海水中硼的平均测定结果(黄窝海水: 4.05mg/L \rightarrow 2.03 μ g/0.5ml; 海头湾海水: 3.90mg/L \rightarrow 1.95 μ g/0.5ml), 计算硼的回收率如表3。由表3可以看出, 在两个海水样中加入标准硼后, 通过半年多的间断性测定, 其加入硼的平均回收率各为102%和103%, 说明方法的稳定性较好。

(3) 海水中硼的测定结果与其氯镁的比例关系: 在海洋化学中海水各主要元素含量的比例几乎是恒定的, 即硼和氯的含量比值为0.230—0.280 $\times 10^{-3}$, 硼和镁的含量比值为0.300—0.380 $\times 10^{-2}$ 〔1〕。我们用姜黄素法测定了不同时间不同站位所取海水样品的硼含量, 并用通常方法测定其氯、镁含量, 计算硼氯比和硼镁比, 见表4。由表4可以看出, 用姜黄素法测定两个丰水期海水(1982年9月9日取样)和9个枯水期海水(1983年4月18日取样)中的硼、氯、镁含量, 其硼与氯、镁的比值符合海水中各主要元素含量的比例, 几乎是恒定的规律。

表2 海水中硼的间断性测定结果及其标准偏差

Tab.2 Result and deviation of determination of Boron in seawater

测定日期 (年.月.日)	黄窝海水 B (mg/L)	海头湾海水 B (mg/L)
1982.10.21	4.10	4.10
10.23	3.90	3.60
10.25	4.20	4.00
10.28	4.16	3.90
11.3	3.90	3.80
11.3	4.10	3.80
11.4	3.90	3.80
1983.3.24	4.10	3.80
3.29	4.00	3.90
3.30	4.10	3.90
3.31	4.00	3.90
4.4	4.00	3.90
4.18	3.90	3.80
4.19	4.20	4.10
4.30	4.20	4.00
5.5	4.10	3.92
平均值	4.05	3.90
标准偏差 $S = \sqrt{\frac{\sum(x - \bar{x})^2}{n-1}}$	0.11	0.12
相对标准偏差 (%)	2.7	3.1

表3 海水中加入标准硼的回收试验

Tab.3 Recovery test of additive Boron in seawater

测定日期 (年.月.日)	黄窝海水0.5ml+1 μ B(减2.03 μ B)			海头湾海水0.5ml+1 μ B(减1.95 μ B)		
	测得B(μ g)	回收B(μ g)	回收率(%)	测得B(μ g)	回收B(μ g)	回收率(%)
1982.10.28	3.05	1.02	102			
11.3	2.95	0.92	92			
11.3	3.03	1.00	100			
1983.3.29	3.10	1.07	107	3.05	1.10	110
3.30	3.10	1.07	107	2.95	1.00	100
3.31	3.10	1.07	107	2.95	1.00	100
4.4	3.03	1.00	100			
4.18	3.05	1.02	102	3.00	1.05	105
4.19	3.02	0.99	99	2.93	0.98	98
4.30	3.10	1.07	107	3.05	1.10	110
5.5	3.10	1.07	107	2.95	1.10	110
平 均			102			103

表4 姜黄素法测硼结果及硼与氯、镁的比值

Tab.4 Result of determination and content ratio of Boron to chlorine and Magnesium

取样时间 (年.月.日)	取 样 地 点	Cl (mg)	Mg (mg/L)	B (mg/L)	B/Cl (0.230— 0.280 $\times 10^{-3}$)	B/Mg (0.300— 0.380 $\times 10^{-2}$)
1982.9.9	黄 窝	15787	1070	4.05 ¹⁾	0.257 ³⁾	0.379 ⁵⁾
9.9	海头湾	14980	1020	3.90 ²⁾	0.260 ⁴⁾	0.382 ⁶⁾
1983.4.18 ⁷⁾	1101	17790	1189	4.10	0.230	0.345
4.18	1102	17420	1274	4.00	0.230	0.341
4.18	1103	17640	1188	3.80	0.220	0.320
4.18	1104	17720	1189	3.90	0.220	0.328
4.18	1105	17780	1200	3.90	0.220	0.325
4.18	1106	17940	1199	4.10	0.229	0.342
4.18	1107	17870	1200	4.10	0.229	0.342
4.18	1108	17940	1200	3.90	0.220	0.325
4.18	1109	17940	1184	3.80	0.212	0.321
平 均					0.230	0.341

1)—6) 均系16次平均数据;

7) 1983年4月18日取样系我所与中国科学院海洋研究所在连云港海区协同取样的, 取样站位参照连云港市环保监测站取样点确定的经纬度。

表5 4种测硼方法的灵敏度比较
Tab.5 Sensitivity of four methods of determination of Boron

测定方法	比色皿 (cm)	显色体积 (ml)	标准曲线				摩尔吸光系数 (ϵ)	
			B(μ g) E	1	2	3		4
姜黄素法 [*]	1	25	B(μ g) E	0.144	0.305	0.472	0.620	42000
HPTA法	2	50	B(μ g) E	0.059	0.073	0.088	0.125	8450
胭脂红法	1	25	B(μ g) E	2.5 0.042	5.0 0.092	7.5 0.16	10 0.217	5800
次甲基兰法	1	5	B(μ g) E	0.1 0.025	0.2 0.063	0.3 0.103	0.4 0.145	19570

*) 姜黄素法系16次标准曲线各点平均值。

(4) 几种分光光度法测硼灵敏度的比较: 我们用4种分光光度法测定海水中硼时, 将4种标准曲线进行比较, 得出姜黄素法的灵敏度最高的结论。其4种方法的标准曲线及显色条件如表5。由表5可以看出, 姜黄素法测定硼的摩尔吸光系数(ϵ)最大, 说明此方法的灵敏度最高。

二、结 论

在标准曲线中加入与海水样相当量的无硼人工海水后, 可消除阴、阳离子对姜黄素法测定硼的干扰, 使分析时间大大缩短, 经半年多间断性测定海水中硼的试验证明: 方法的标准偏差为0.12 (mg/L), 相对标准偏差为3.1%;

海水样中加入标准硼的平均回收率为102%和103% (两个样); 平均B/Cl为 0.23×10^{-3} , B/Mg为 0.341×10^{-2} ; 摩尔吸光系数为40000。因此, 姜黄素法是测定海水中硼的灵敏度高、稳定性亦高的快速分析方法。

参 考 文 献

- [1] 陈国珍主编, 1965年。海水中硼的测定。海水分析化学。科学出版社, 241—255页。
- [2] 中国科学院青海盐湖研究所, 1973年。胭脂红光度法测定微量硼。卤水和盐的分析方法。科学出版社, 103—105页。
- [3] 美国公共卫生协会、美国自来水协会水污染控制联合会编著, 1978年。水和废水标准检验法。中国建筑工业出版社, 43—49页。

THE METHOD FOR RAPID DETERMINATION OF BORON IN SEAWATER

Li Guozhen and Cheng Dewen

(Institute of Seawater Comprehensive Utilization, Jiangsu)

Abstract

Since a calibration curve for artificial seawater without boron has been prepared, a sensitive and accurate method for determining Boron in seawater with curcumin is provided.