

用氟硼酸根离子选择电极快速测定 海水中的硼

周 锦 帆

(北京第五研究所)

提 要

建立了用氟硼酸根离子选择电极快速测定海水中硼的方法。预先用浓氢氟酸将硼转化成氟硼酸根,然后在 pH4 用氟硼酸根离子选择电极进行测量。样品中的 Ca^{2+} , Cl^- , Br^- 和 I^- 不干扰硼的测定。用本法对某些样品进行分析获得满意的结果。

用氟硼酸根离子选择电极测定水中微量硼, Carlson^[2]、张国雄¹⁾和陈进生²⁾都作过报道,分析对象是江水、井水和湖水。至今尚未见到氟硼酸根离子选择电极测定海水中微量硼的报道。我们研究了不经分离直接用氟硼酸根离子选择电极测定海水中硼的方法。该方法的优点是简便、快速,实际样品的分析结果与经硼选择性树脂富集的方法相吻合。

实 验 部 分

1. 仪器与试剂

氟硼酸根电极: 江苏省电分析仪器厂。

参比电极: 217 型双接界甘汞电极, 外套管充 3M KCl, 3% 琼脂。

电位测定仪: PXJ-1 型数字式离子计, 精密度 $\pm 0.1\text{mV}$, 江苏省电分析仪器厂。

硼标准溶液: 称 56.8g 硼酸(优级纯)溶于水, 稀释到 100ml, 此时硼的浓度为 $100\mu\text{g}/\text{ml}$ 。由此溶液配制硼浓度为 $5.0\mu\text{g}/\text{ml}$ 的稀标准溶液。

氢氟酸: 5%, 用优级纯配制。

水: 将去离子水经装有 Amberlite 743 硼螯合树脂的交换柱处理, 制成无硼水。

氯化钠: 二级, 64 mg/ml。

2. 分析手续

(1) 校正曲线的绘制: 取 0, 2, 5, 10, 25 和 $50\mu\text{g}$ 硼标准溶液于 50ml 塑料烧杯中, 用水稀释到 10ml, 加入 2ml 5% 氢氟酸溶液, 在水浴上氟化 3 分钟, 取下, 冷却。加入 1.0ml 氯化钠溶液, 加水到约 40ml, 然后用 1M NaOH 和 0.2N H_2SO_4 调到 pH4.0, 转入 50ml 容量瓶, 用水稀释到刻度。倒入 50ml 塑料杯中, 插入 BF_4^- 电极和参比电极, 在搅

1) 张国雄, 王素芬, 汪厚基, 1981。用 BF_4^- 电极测定水和土壤中硼含量。离子选择电极通讯, 2 期, 67 页。

2) 陈进生, 张春煦, 1981。氟硼酸根离子选择电极的应用。1981 年电分析化学学术会议论文集(下册), 176 页。

收稿日期: 1983 年 5 月 3 日。

拌下测量平衡电位,然后作校正曲线。

(2) 海水中硼的测定: 取 2.0ml 样品于 50ml 塑料烧杯中,除不加氯化钠以外,其它手续同上。由测得的平衡电位从校正曲线上查得样品中硼的含量。

说明: 每次分析样品时同时绘制新的标准曲线,即已使用过的标准溶液不再用于绘制校正曲线。

结果与讨论

1. 各种水空白的比较

为确定在配制标准溶液和分析样品时用哪一种水最合适,即哪一种水含硼最低,比较了蒸馏水、去离子水、无硼水和石英蒸馏水。

实验方法: 吸取 50ml 不同的水于 50ml 塑料烧杯,加 3 滴浓氢氟酸,水浴上氟化 3 分钟后调 pH 为 4.0,然后测定氟硼酸根离子选择电极的电位值,结果见表 1。

表 1 比较水的空白

水的类别	BF ₄ ⁻ 电极测得电位 (mV)
普通蒸馏水	374.1
去离子水	374.5
无硼水	382.2
石英蒸馏水	382.7

由表可见,无硼水和石英蒸馏水要比其它两种水含硼更低。考虑到制备的方便,决定选用无硼水。

2. 校正曲线的线性范围

按分析手续绘制的校正曲线见图 1。由图可见,在 50ml 容量瓶中,当硼量为 5—50 μ g 时校正曲线为直线;当硼量小于 5 μ g 则校正曲线开始弯曲。原因是 5 μ g 硼/50ml 相当硼的浓度为 $1 \times 10^{-5}M$,这时试剂(包括水)中微量硼沾污已不能完全忽略。

3. 氟化条件

陈进生¹⁾测定湖水中的硼时曾采用氟化氢铵作为氟化剂,其优点是不必调 pH 值。但在我们的实验中,当海水样品转入镍坩埚,加入 5ml 氟化氢铵溶液(含氟化氢铵为 0.1g)并加热煮沸后发现白色沉淀,因此,改用氢氟酸为氟化剂。

氢氟酸用量的选择: 取 2.0ml 海水样品于 50ml 烧杯,加入不同量的 5% 氢氟酸溶液,水浴氟化 3 分钟,以下步骤同分析手续。电极所测得的电位见图 2。由图可见,5% 氢氟酸的用量小于 0.5ml 则硼的氟化不完全。如果用量大于 3ml 则硼的分析结果略有偏高。因此,选择 2ml 5% 氢氟酸作为氟化剂。

4. 钙的影响

虽然常见阳离子不干扰氟硼酸根离子选择电极测定硼,但考虑到样品中的 Ca²⁺ 能

1) 见 P. 298, 脚注 2)。

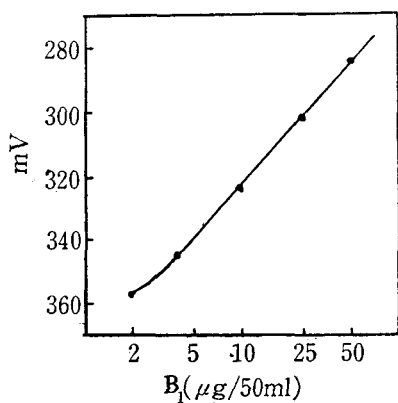


图 1 校正曲线

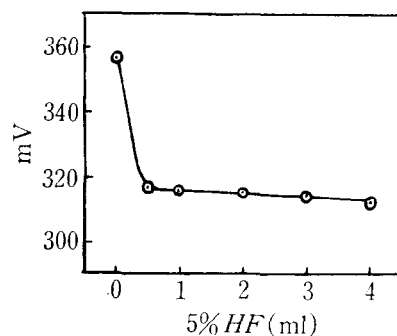


图 2 氢氟酸用量对海水中硼测定的影响

与 F^- 生成 CaF_2 沉淀,所以,进行了 Ca^{2+} 的干扰试验。海水中的钙约为 0.40%,若取 2ml 样品,则其中约有 0.8mg 钙。为研究钙的影响,将样品经小型阳离子交换柱除去钙,然后与不经分离的样品进行比较。

实验方法: 取 2.0ml 津-1 样品于小型阳离子交换柱(树脂层为 $40 \times 4\text{mm}$),然后用 4ml 水洗,流出液均收集于 50ml 塑料烧杯。加入 2ml 5% 氢氟酸后在水浴上氟化,以下手续同分析手续。另外,取 2ml 样品于 50ml 烧杯,加 $10\mu\text{g}$ 硼,混匀后经小型阳离子交换柱分离,其它手续同上。与不经分离者进行比较,结果见表 2。由表可见,样品中的钙不

表 2 钙的影响

样 品	取 样 量 (ml)	加 入 硼 量 (μg)	钙是否经柱分离	测得电位 (mV)
津-1	2.0	0	分 离	317.4
	2.0	10.0	分 离	298.0
	2.0	0	不分离	317.6
	2.0	10.0	不分离	298.3

必进行分离。

5. 氯化物的影响

虽然曾报道过 2000 倍的 Cl^- 对硼的测定没有可察觉的影响¹⁾,但考虑到海水中的 Cl^- 高达 19.5g/l,所以,观察了氯化钠对硼测定的影响。实验方法: 若取 2.0ml 海水进行分析,则其中的硼量约为 $9\mu\text{g}$,而 Cl^- 量为 39mg,相当 64mg 氯化钠。因此,取 $9\mu\text{g}$ 硼,然后加入不同量氯化钠,观察测得电位的变化,结果见表 3。

由表 3 可见,虽然 BF_4^- 电极对 Cl^- 有高的选择性,但由于离子强度的影响,样品中如果有氯化钠则会使测得电位稍有变化。因此,在校正曲线时,在每一个标准中均加入 64mg 氟化钠以便与样品中的离子强度相同。

1) 见 P. 298, 脚注 1)。

表 3 氯化钠对硼测定的影响

硼量 (μg)	氯化钠 (mg)	测得电位 (mV)
9.0	0	310.4
9.0	0	310.2
		平均 310.3
9.0	32	312.7
9.0	32	312.6
		平均 312.7
9.0	64	313.5
9.0	64	313.7
		平均 313.6
9.0	96	314.4
9.0	96	314.4
		平均 314.4

表 4 溴和碘的干扰

干扰离子加入量 (μg)	存在不同量干扰离子时 $10\mu\text{g}$ 硼的测得电位 (mV)	存在不同量干扰离子时 2ml 青-2 海水的测得电位 (mV)
0	303.4	306.4
50	303.3	306.4
130	303.4	306.7
200	303.3	306.8
0	303.4	306.3
0.1	303.4	305.9
0.2	303.3	305.9
0.5	302.9	306.1

表 5 加入回收

样品	取样量 (ml)	样品中的硼 (μg)	加入硼 (μg)	测得硼 (μg)	回收硼 (μg)	回收率 (%)
青-2*	2.0	8.8	10.0	18.5	9.7	94—104
				18.2	9.4	
				19.2	10.4	
				18.5	9.7	
				18.6	9.8	
				18.5	9.7	
津-2*	2.0	7.4	10.0	17.1	9.7	97—107
				17.2	9.8	
				17.8	10.4	
				17.3	9.9	
				17.5	10.1	
				18.1	10.7	

* 青-2 为青岛近海海水样品, 津-2 为天津塘沽海岸的海水样品。

6. 溴和碘对硼测定的影响

张国雄等¹⁾曾报道 I^- 对硼的测定有干扰。海水中溴为 64.6mg/l, 碘为 50—61 μ g/l。若按取 2.0ml 海水计算, 则溴为 130 μ g、碘为 0.10—0.12 μ g。溴和碘的干扰情况见表 4。

由表 4 可见, 200 μ g 的 Br^- 和 0.5 μ g 的 I^- 不会对测定 10 μ g 硼或 2.0ml 海水样品中的硼产生明显的影响。

7. 样品分析与加入回收

加入回收和样品分析的结果见表 5, 6。由表可见, 回收率为 94—107%, 相对标准偏差为 $\pm 3.5\%$ 。另外, 本方法的分析结果与取 50ml 海水样品先经硼整合树脂富集, 然后再用氟硼酸根离子电极测定的硼树脂富集法^[1]结果吻合。

表 6 样品分析

样 品	海水中的硼 (mg/l)			
	本 法		硼树脂富集法 ^[2]	
青-2	4.2	4.3	4.7	4.6
	4.3	4.3	4.5	4.3
	4.6	4.6	4.4	4.6
	平均 4.4		平均 4.5	
津-2	3.8	3.8	3.8	
	3.7	3.6	3.8	
	平均 3.7		平均 3.8	

结 论

建立了用氟硼酸根离子选择电极快速测定海水中微量硼的方法, 并研究了样品中硼的氟化条件以及样品中 Ca^{2+} , Cl^- , Br^- 和 I^- 对硼测定的影响。本方法一个小时内即能分析 8 个样品。另外, 相对标准偏差为 $\pm 3.5\%$, 因此, 适于作为例行分析法。

参 考 文 献

- [1] 周锦帆, 1984. 用硼选择性树脂分离海水中微量硼. 分析测试通报 3(2): 36.
 [2] R. M. Carlson and J. L. Paul, 1968. Potentiometric Determination of Boron as Tetrafluoroborate. *Anal. Chem.* 40: 1292.

1) 见 p.298 脚注 1)。

THE RAPID DETERMINATION OF BORON IN SEAWATER USING FLUOROBORATE ION SELECTIVE ELECTRODE

Zhou Jinfan
(*Beijing Fifth Institute*)

ABSTRACT

A method for the rapid determination of boron in seawater using fluoroborate ion selective electrode is developed. Boron convert into BF_4^- with concentrated hydrofluoric acid in advance. Measurement with the BF_4^- -ISE can be carried out in pH 4. Ca^{2+} , Cl^- , Br^- and I^- in seawater do not interfere with determination of boron. Some samples have been analysed by this method with satisfactory results.
