

海水中硼的示波极谱测定法

陈立义 刘家欣 余继宏* 吴沈红*

(厦门水产学院)

(吉首大学, 湖南)

关键词 硼 铍试剂Ⅲ 极谱波

前言

海水中微量硼的测定, 通常是用分光光度法^[1]和光谱法。硼在通常条件下不会产生极谱波, 因此不能用极谱法直接测定硼。B(Ⅲ)与铍试剂Ⅲ可形成较稳定的配合物, 此配合物可在滴汞电极上还原而产生极谱吸附波, 据此可用极谱法来测定硼^[1-4]。在文献[2]的基础上, 本文探讨了铍试剂Ⅲ用于海水中B(Ⅲ)的测定的可行性, 并找出了最佳测定条件。实验表明在pH为3.8~4.1的NaAc-HAc缓冲溶液中, B(Ⅲ)与铍试剂Ⅲ可形成稳定的具有良好电活性的配合物, 并于-0.46V(Vs. SCE)产生一个灵敏的极谱配合物吸附波, 波形尖锐且稳定(图1)。检测下限可达 $3 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 波高与B(Ⅲ)的浓度在 $3.0 \times 10^{-9} \sim 7 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 之间成良好线性关系。该方法可用于海水、河水等天然水中微量硼的测定。

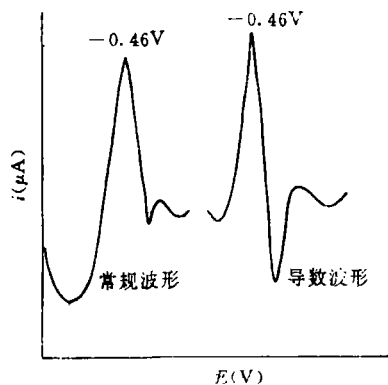


图1 硼-铍试剂Ⅲ配合物极谱波

1 实验

1.1 仪器

JP-2A型示波极谱仪(成都仪器厂), JP3-1型极谱仪(山东电讯七厂), 均用三电极系统; 酸度计。

1.2 试剂

1.2.1 硼标准溶液

称取优质纯硼酸5.720 g溶于水, 加入2cm³ 1:1 HCl, 转移入1000cm³容量瓶中定容。该

本文于1991-04-05收到, 修改稿于1992-12-24收到。

* 余继宏、吴沈红为吉首大学90届毕业生。

溶液每 cm^3 含 $1.000\mu\text{g}$ 硼.使用时将此溶液稀释为每 cm^3 含 $1.000\mu\text{g}$ 硼的标准溶液,贮于塑料瓶中.

1.2.2 铍试剂Ⅲ溶液

称取分析纯的铍试剂Ⅲ 0.495g 溶于水,定容至 500cm^3 ,此溶液浓度为 $2.0\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

1.2.3 EDTA溶液

称取分析纯的EDTA 3.7g 溶于水,定容至 100cm^3 ,该溶液浓度为 $0.10\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

1.2.4 乙酸-乙酸钠缓冲溶液

称取分析纯的无水乙酸钠 40g ,溶于约 500cm^3 水中,加分析纯的冰乙酸 193cm^3 ,稀释至 1dm^3 ,此缓冲溶液 $\text{pH}=3.9$.

配制试剂用的水均为2次石英器蒸馏水.

1.3 实验方法

分取 $2.00\mu\text{g}$ 硼标准液置于 25cm^3 比色管中,加入 $2\text{cm}^3 0.10\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ EDTA, 2cm^3 缓冲溶液, 6cm^3 铍试剂Ⅲ,用水稀释至 20cm^3 .置于沸水浴中恒温 3min .取下冷却至室温,用水定容至 25cm^3 .摇匀,移入电解池中.在示波极谱仪上作图,采用三电极系统,一阶导数,由原点电位 -0.30V 处开始扫描,选择适当的灵敏度,记录 -0.46V 处的峰高.

2 结果与讨论

2.1 配合反应的温度、时间对峰高的影响

实验表明,在室温时,硼-铍试剂Ⅲ要放置 2h 以上,其峰高才达到稳定的最大值.将溶液放在沸水中恒温 $2\sim 3\text{min}$,就可达到稳定的最大峰值.笔者采取在沸水中加热进行配合反应的方法.

2.2 酸度对峰高的影响

实验表明配合反应时的 pH 值与极谱测定时的最佳 pH 值相差不大.当 pH 在 $3.8\sim 4.1$ 之间时,可获得最大峰值.笔者采用 pH 为 3.9 的缓冲溶液.实验结果见图2.

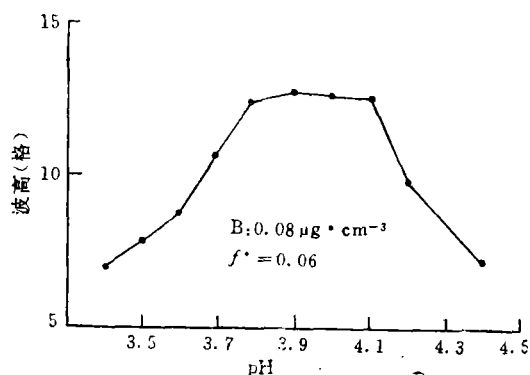


图2 酸度对峰电流的影响

注: f' 代表电流倍率(灵敏度),下同.

2.3 铍试剂Ⅲ的用量对峰高的影响

实验证明,峰高随铍试剂Ⅲ用量的增加而不断增高.当铍试剂Ⅲ浓度超过 $4\times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 时,峰值增高缓慢;浓度为 $4\times 10^{-4}\sim 7.2\times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 时,峰值比较平稳;超过 $7.2\times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 时,峰值开始下降.本实验选择 $4.8\times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$,即在 25cm^3 总体积中加入 $2.0\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 铍试剂Ⅲ溶液 6cm^3 .实验结果见图3.

2.4 标准曲线

实验表明, 溶液总体积为 25 cm^3 , 硼含量小于 $5\text{ }\mu\text{g}$, 曲线的峰高与浓度呈线性关系(见图4)。

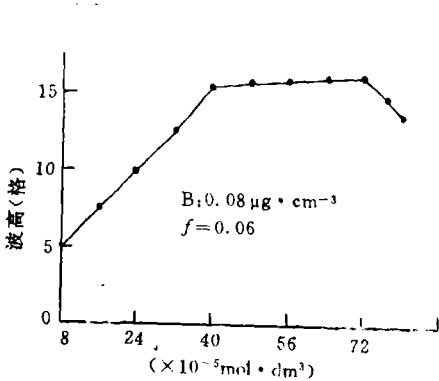


图3 硼试剂Ⅲ对 i_p 的影响

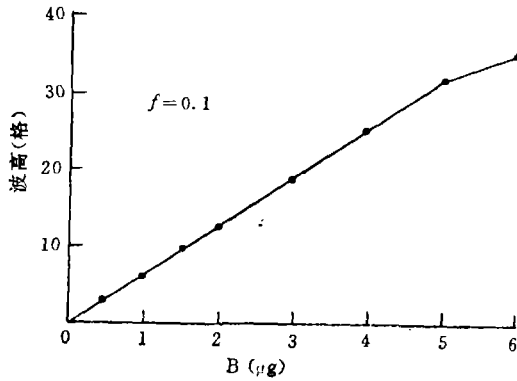


图4 B的标准曲线

2.5 共存离子的影响

实验表明, 200倍的 $\text{Fe}(\text{II})$, 15倍的 $\text{Cd}(\text{II})$, 10倍的 $\text{Cr}(\text{III})$ 、 $\text{V}(\text{V})$ 及 $\text{Ti}(\text{IV})$ 都不影响测定, 超过此量有负的误差产生, 100倍的 $\text{Zn}(\text{II})$ 、50倍的 $\text{Mn}(\text{II})$ 、10倍 $\text{Bi}(\text{III})$ 和10倍的 $\text{Cu}(\text{II})$ 也不影响测定, 超过此量有正的误差产生, 200倍的 $\text{Ca}(\text{II})$ 和 $\text{Mg}(\text{II})$ 、100倍的 $\text{Al}(\text{III})$ 、40倍的 $\text{Ni}(\text{II})$ 、10倍的 $\text{Co}(\text{II})$ 、 $\text{As}(\text{III})$ 和 $\text{Sn}(\text{IV})$ 及5倍的 $\text{Sb}(\text{III})$ 对测定无影响, 其他常见离子也没有发现有干扰, 在海水、河水中, $\text{Ca}(\text{II})$ 、 $\text{Mg}(\text{II})$ 的含量大于 $\text{B}(\text{III})$ 含量, 但在该体系下, $\text{Ca}(\text{II})$ 、 $\text{Mg}(\text{II})$ 不会产生极谱波, 故不影响 $\text{B}(\text{III})$ 的测定(实验结果也是如此)。除此之外, 其他金属离子

(Na , K 除外)的含量均甚微⁽⁶⁾, 都比 $\text{B}(\text{III})$ 小3个数量级以上, 同样不会影响 $\text{B}(\text{III})$ 的测定。因此, 本法测定天然水中的微量硼具有良好的选择性。

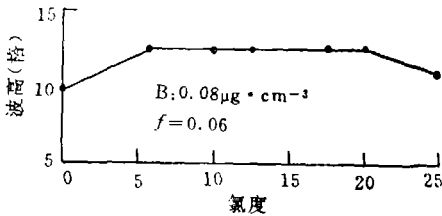


图5 氯度对 i_p 的影响

2.6 氯度的影响

实验表明, 氯度小于6, 随着氯度的增加峰高略有增加; 氯度为6~20, 对峰高的影响甚微(见图5)。

3 海水试样的测定

3.1 测定步骤

分取 1.00 cm^3 经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 孔径有机膜过滤的海水样品置于 25 cm^3 比色管中, 加入 2 cm^3 EDTA、 2 cm^3 缓冲液、 6 cm^3 硼试剂Ⅲ溶液, 用2次蒸馏水定容至 25 cm^3 , 置于沸水浴中加热

3 min. 取下冷却至室温, 然后按实验步骤进行测定, 并用标准曲线法计算分析结果.

3.2 测定结果

海水试样的分析结果列于表1.

表1 海水中硼的极谱法测定结果

测定值 ($\text{mmol}/\text{dm}^{-3}$)	标准偏差*	变动系数(CV) (%)	置信区间* (mmol/dm^3)
0.358	0.015	4.1	0.358 ± 0.014
0.361	0.014	3.9	0.361 ± 0.013
0.382	0.018	4.7	0.382 ± 0.017

* $n=7, P=95\%$.

3.3 回收率实验

平行进行5组水样品中硼测定的回收率实验, 结果见表2.

表2 回收率

试样编号	试样中原含B量 (μg)	加入B量 (μg)	测得值 (μg)	回收率 (%)
1	4.28	0.20	4.46	99.6
2	4.10	0.50	4.60	100
3	4.00	0.80	4.78	97.5
4	3.70	1.00	4.72	100.5
5	3.60	1.20	4.75	99.0

参考文献

- 1 杭州大学化学系分析化学教研室. 分析化学手册, 第三分册. 北京: 化学工业出版社, 1983, 411
- 2 莫茂生. 硼-铍试剂配合物吸附波及其应用. 分析化学, 1987, 15(5): 414~417
- 3 张志龙等. 极谱络合吸附波测定微量硼的研究. 地质实验室, 1987, 3(2): 73
- 4 郑克勤. 硼的极谱吸附波及其应用. 岩矿测试, 1987, 6(2): 100
- 5 吴家泉等. 微量硼的示波极谱测定. 中南工业大学学报(自然科学版), 1987, 18(5): 573
- 6 陈国珍主编. 海水痕量元素分析. 北京: 海洋出版社, 1990, 1110~1114