

• 监测技术 •

胭脂红酸分光光度法测定废水中硼

潘虹, 谢争

(上海市环境监测中心, 上海 200030)

摘要:用胭脂红酸分光光度法测定废水中的硼,着重进行了方法的条件和干扰试验。方法检测限为 0.063 mg/L,线性范围为 0.21 mg/L~1.25 mg/L。5个实验室对 5.00 mg/L 硼标准样品测得重复性相对标准差为 3.4%,再次性相对标准差为 3.6%;相对误差为-0.8%~1.4%,回收率在 95.2%~104.6%之间。

关键词:硼;分光光度法;胭脂红酸;废水

中图分类号:O 657.32

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2000)05-0030-03

To Determine Boron in Wastewater with Carminic Acid Spectrophotometry

PAN Hong, XIE Zheng

(Shanghai Municipal Environmental Monitoring Center, Shanghai 200030, China)

Abstract:In the experiment to determine boron in wastewater with carminic acid spectrophotometry, the condition to use this method and the disturbance factors were especially researched. The detection limit was 0.063 mg/L, linear limit was 0.21 mg/L~1.25 mg/L. For the standard samples of 5.00 mg/L boron in five laboratories, the repetitively relative standard deviation was 3.4%, reappearace relative standard deviation was 3.6%. And the relative error was -0.8%~1.4%, the recovery rate was 95.2%~104.6%.

Key words: Boron; Carminic acid; Spectrophotometry; Wastewater

硼及硼化合物被广泛用于日常生活和工农业生产。在硼酸、硼砂生产过程中,产生大量含硼废水与废渣(硼泥混合物)。硼泥中含有大约1%的硼砂,水溶性很强,处理不当,极易造成对周围地表水和地下水的污染。长期摄入大量的硼将对人体健康产生不同程度的影响。硼对农作物亦有重要的影响,它是植物生长发育所必需的营养元素,适量的硼对农作物产量和质量有良好的促进作用,但过量的硼危害农作物生长,严重时甚至绝收。

硼的测定通常采用姜黄素光度法^[1],其检测限为 0.02 mg/L,测定上限为 1.0 mg/L。该法能直接准确测定大多数天然水中的硼,但其分析取样量小,对废水测定来说,不易得到足够的重现性。甲亚胺-H 酸分光光度法^[1]中所使用的主要试剂甲亚胺-H 酸尚无商品出售,需在实验室自行制备,操作繁琐,很难保证制成品的质量。胭脂红酸分光光度法^[2]的检测限为 0.06 mg/L,所需仪器试剂普遍易得,且操作简便,因此可选此法测定废水

中的硼。

1 试验

1.1 主要仪器和试剂

岛津 UV-240 分光光度计。1 g/L 胭脂红酸溶液:称取胭脂红 0.10 g 于干燥烧杯中,加入 100 mL 浓硫酸使其溶解;硫酸试剂:分别向烧杯中加入水 50 mL 和浓盐酸 10 mL,然后缓缓加入浓硫酸 1 L,搅拌均匀;饱和氢氧化钙溶液:称取 4 g 氢氧化钙溶于 500 mL 水中;5.00 mg/L 硼酸标准溶液;去离子水。

1.2 测定步骤

1.2.1 校准曲线

吸取 0.0 mL、0.5 mL、1.0 mL、2.0 mL、4.0 mL 和 5.0 mL 硼标准溶液于 150 mL 蒸发皿

收稿日期:1999-12-03;修订日期:2000-09-07

第一作者简介:潘虹(1969-),女,江苏金坛人,工程师,学士,已发表论文9篇。

中,用水加至 20 mL,加入饱和氢氧化钙溶液 5 mL,混匀。将蒸发皿置于 100 °C 水浴上蒸干,取下蒸发皿,冷却至室温,加入硫酸试剂 20 mL,轻轻转动蒸发皿,使干涸物溶解,加入胭脂红酸溶液 5 mL,充分混合后倒入干燥比色管中,2 h 后于波长 610 nm 处,用 10 mm 比色皿,以硫酸试剂作参比测定吸光值。以硼含量与相对应的吸光值绘制校准曲线,求出回归方程。

1.2.2 样品测定

取水样 20.0 mL 于蒸发皿中,加入饱和氢氧化钙溶液 5 mL,以下步骤同校准曲线。若水样含硼量大于 1.25 mg/L,可先行稀释。

1.3 计算

$$\text{硼 (mg/L)} = mV$$

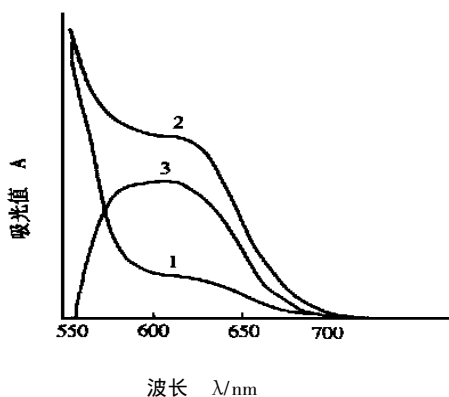
式中: m ——由回归方程求得硼的含量, μg ;

V ——所取水样体积, mL。

2 结果与讨论

2.1 吸收曲线

按测定方法,分别以试剂空白和硫酸为参比,绘制吸收曲线(图 1),硼-胭脂红酸络合物在 600 nm~ 620 nm 处有最大吸收,此时试剂空白吸收较低,今选择 610 nm 为比色波长。



1——试剂空白(硫酸为参比); 2——硼(硫酸为参比);
3——硼(试剂空白为参比)

图 1 吸收曲线

2.2 显色溶液浓度的选择

文献[3]指出,显色溶液中含有一定量的 H_2O 和 HCl ,可提高方法的灵敏度和准确度。试验结果表明,显色反应需在含有 4% H_2O 和 0.8% HCl 的硫酸溶液中进行(图 2、图 3)。在配制硫酸试剂时已定量加入了 H_2O 和 HCl ,以保证显色溶液浓度的一致,使操作更为简便,精密度也大大提高。

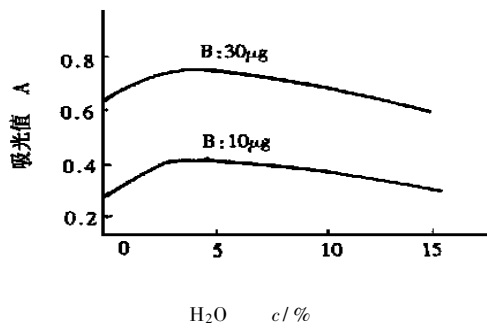


图 2 显色溶液中 H_2O 含量的影响

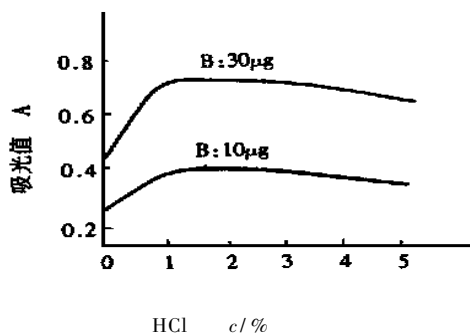


图 3 显色溶液中 HCl 含量的影响

2.3 显色剂浓度的选择

加入不同浓度的显色剂,使显色溶液中胭脂红酸的浓度分别为 0.01%、0.02% 和 0.04%。试验结果表明,显色溶液中胭脂红酸的浓度为 0.01% 是很不够的,而浓度为 0.02% 和 0.04% 都能满足分析要求(图 4),故选用显色溶液中胭脂红酸浓度为 0.02%,即以 1 g/L 胭脂红酸溶液 5 mL 加入 20 mL 的硫酸样品中。

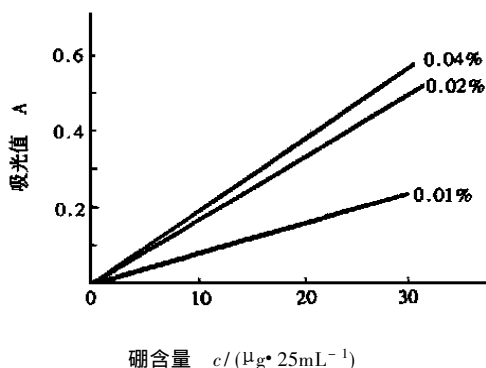


图 4 显色剂浓度曲线

2.4 显色时间

室温下加入显色剂后,放置 90 min 硼-胭脂红酸络合物方能络合完全,此后吸光值基本不变(图 5),今选择 2 h 后比色。

2.5 氢氧化钙抑制硼损失的试验

因硼与胭脂红反应必须在浓硫酸中进行,故水

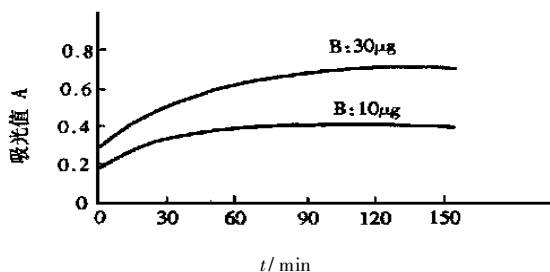


图5 显色时间曲线

样必须蒸干,而水样中硼在蒸干过程中会有很大损失,必须加入试剂抑制硼的损失。试验了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 NaOH 对硼损失的抑制作用。结果表明, NaOH 的抑制作用明显不如 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 有效,在 5 mL 饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液存在下,水样蒸干时硼损失量最小(图6)。

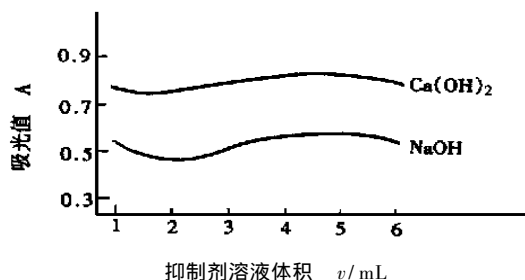


图6 抑制硼损失试验(B: 30 μg)

2.6 干扰试验

在试验条件下, 500 μg Al^{3+} 、400 μg Cr^{3+} 、200 μg F^- 和 50 μg NO_2^- 对硼的测定无影响。 Ni^{2+} 超过 100 μg 产生负干扰,可通过强酸性阳离子交换树脂分离去除。 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 与显色剂生成蓝色络合物,影响硼的测定,亦可通过强酸性阳离子交换树脂分离去除。 NO_3^- 对硼的测定有负干扰,可加还原剂还原 NO_3^- 除去干扰,如 NO_3^- 含量在 300 μg 以下,其影响可忽略不计。 SiO_2 对硼的测定有负干扰,可用 BaCO_3 共沉淀法去除。如 SiO_2 含量在 150 μg 以下,其影响亦可忽略不计。

2.7 方法的适用范围

由 5 个实验室验证结果得到方法的检测限为

0.063 mg/L, 测定限为 0.21 mg/L。以校准曲线开始弯曲,且其斜率变化达 5% 所对应的浓度作为测定浓度上限,则方法的测定上限为 1.25 mg/L。

2.8 精密度和准确度

2.8.1 统一样品

5 个实验室分别测定 5.00 mg/L 标准样品,所得结果见表 1。

表1 精密度和准确度

测定总均值 \bar{x} / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	5.00
重复性标准偏差 s / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.17
重复性相对标准偏差 / %	3.4
重复性 f / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.48
再现性标准偏差 s / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.18
再现性相对标准偏差 / %	3.6
再现性 f / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.50
相对误差 / %	-0.8~1.4
回收率 / %	95.2~104.6

2.8.2 实际样品

3 个实际样品经 5 个实验室分析,相对标准偏差分别为 2.8%、11.2% 和 12.5%; 加标回收率分别为 96.3% ~ 108.6%、92.6% ~ 107.6% 和 90.1% ~ 105.2%。

[参考文献]

- [1] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 第3版, 北京: 中国环境科学出版社, 1989. 335.
- [2] Callicot D L, Wolszon J D. Carminic Acid Procedure for Determination of Boron [J]. Anal Chem, 1959, 31: 1434.
- [3] Zoltan Samsoni, Annamaria Szelezky M. Examination of Factors Influencing the Sensitivity and Accuracy of Boron Determination by Carminic Acid [J]. Mikrochim Acta [Wien], 1980, 1: 445.

• 动态 •

保护湖泊的潜水机器人

日本滋贺县琵琶湖研究所和东京大学生产技术研究所共同开发成功自动航行型潜水机器人用于观察湖底环境。它是世界第 1 个湖泊专用机器人,可观察水中浮游生物和氧气浓度,还可用于水库湖泊的水深测定等。

洪蔚编译自《资源环境对策》2000, Vol 36 No 5