

化探样品中微量硼的乙基罗丹明B比色测定

福建省地质中心实验室

邓维群 游宗保

本文在我们过去工作的基础上对氟硼酸—乙基罗丹明B比色测定硼的方法进一步予以改进,并在试样碱熔水提液中直接以硫酸调节酸度至 $\text{pH} \approx 5$ 以沉淀分离大量硅酸,铈、钼和其它金属氢氧化物,效果良好,能满足化探工作需要。

试验部分

一、试剂

硼标准溶液 硼酸0.572克溶于水中并稀释至1000毫升,摇匀。此溶液1毫升含100微克硼。再稀释配制1毫升含2微克硼的标准溶液。

乙基罗丹明B 0.2%水溶液

溴水 液体溴10滴溶于100毫升水中,摇匀。

以上试剂全部用优级纯。

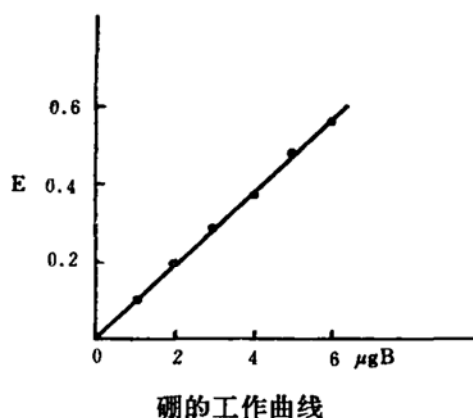
二、试验手续

移取硼标准溶液0~6微克入塑料杯中,加水补足至5毫升,加1:1磷酸1毫升,20%氟化铵0.5毫升,1:1硫酸0.25毫升和30%过氧化氢1滴,加饱和溴水1滴,摇匀,放置过夜;倒入盛有0.2%乙基罗丹明B 1毫升和苯10毫升的50毫升无硼容量瓶中,用水1毫升洗涤并入,立即摇匀50下,待分层后即将苯分出,放入干燥比色管中保存比色,用0.5厘米比色杯,557滤光片,以试剂空白为参比。

三、条件试验: 硼与乙基罗丹明B的络合物在波长575毫微米附近有最大吸收峰, $\epsilon = 2.2 \times 10^4$, 0—6微克硼符合比尔氏定律。本法最佳条件:0.2%乙基罗丹明B为1毫升;1:1硫酸0.25毫升;1:1磷酸0.5~1毫升;氟化铵应尽量多用,可将大量伴生元素分离除去; BF_4^- 的生成在室温下需要15小时才能完成,要长时间也无妨。

共存离子的干扰情况:重铬酸(或铬酸),过铈酸,硫氰酸,过氯酸,过碘酸等阴离子严重干扰,不应存在或应预先除去。氟离子、溴离子、硝酸、亚硝酸(50微克)不干扰。碘离子50微克相当于氧化硼2微克,加溴水氧化成碘酸根即不干扰。硫氰酸根(100微克)预经溴水氧化,其干扰也能除去。亚硝酸根200微克相当于氧化硼2微克,加溴水不能消除其干扰,但可加尿素分解之。铬(VI)可被过氧化氢还原,少量铬(III)不干扰,量大时产生负干扰。钼形成氟合铬阴离子,严重干扰;大量铈、钒与钼也发色干扰。大量钨生成紫色沉淀。游离溴和大量过氧化氢存在会破坏乙基罗丹明B。

能与氟离子生成络合物的离子如硅、铝、铍、锆、钛、稀土、锡、锑、钙、镁、铁、锰等大量存在,产生负误差。这些离子存在时需要加大氟化铵量或分离除去。



试样中微量硼的测定

试样的分解：化探试样含有大量硅酸盐，并且硼常以电气石状态存在，不能被酸完全溶解，应以KOH或NaOH熔融分解之。过氧化钠和碳酸钠中常含有硼空白，都不宜使用。工作曲线见图。

杂质的分离：试样中硼含量较高 ($>0.05\%$) 如果不含钽时，可直接测定不必分离杂质。但硼量较低时，试样经碱熔分解、水提、硼进入碱性溶液中可与大部分金属氢氧化物沉淀分离。唯硅、铝、钒、铬、钨、钼等也进入碱性溶液中，须进一步分离除去。用1:1硫酸直接中和碱性溶液，调节至 $\text{pH} \approx 5 (\pm 0.5)$ ，并用过氧化氢还原铬(VI)，可将它们大部分沉淀除去，不影响硼的测定。在此 pH 条件下铬(VI)可大部分沉淀，残留少量铬(VI)在发色前可再加过氧化氢还原。如 $\text{pH} > 6$ ，则铬(VI)难被还原；如 $\text{pH} < 4$ ，金属氢氧化物沉淀部分溶解。硼的回收与钽、铬、钒等的分离效果见表1。

硼的回收和钽、铬、钒、铁、钛的分离效果 表1

样号	样重 (克)	加硼及杂质的量	B%	
			测得结果	计算值
1	0.5	B — 15γ	0.0028 0.0058	(0.0028) 0.0058
2	0.5	B — 10γ	0.0016 0.0034	(0.0016) 0.0036
3	0.25	B — 20γ	0.0030 0.0116	(0.0030) 0.0110
4	0.5	— Ta ₂ O ₅ 2mg Cr 2mg	0.0048 0.0048 0.0046	
5	0.25	— V ₂ O ₅ 2mg Fe ₂ O ₃ 100mg TiO ₂ 30mg	0.018 0.018 0.019 0.016	

此分离方法用于一般化探样品快速分离硅、钼、铬

等杂质效果良好。对于含有大量重金属和碱土金属的试样，有待进一步检查。

采用碱性染料比色硼时，钽的干扰是难办的。如次甲基兰比色法曾用水洗有机相⁽¹⁻²⁾和苯腈酸沉淀分离钽⁽³⁾，这样效果并不好或者操作手续麻烦，本法不但操作方便效果又好。

试剂的质量和注意事项：必需检查所用试剂及器皿是否含硼，含硼的盐酸或王水溶液，可以缓慢蒸发至较小体积，切勿蒸干引起损失；硫酸—磷酸溶液可加热至刚开始冒烟，不宜冒浓烟过久。

分析手续

称取试样0.1~0.5克置银坩埚中，加氢氧化钾2克送入预先加热至100℃的高温炉中，升温至500℃，熔融20分钟。取出冷却，加水15毫升加热约30分钟将熔块浸出，冷却，加水至15毫升左右，在塑料棍搅拌下小心滴加1:1硫酸约1.5~2毫升，中和至大量CO₂气泡析出并使溶液呈 $\text{pH} 4.5 \sim 5.5$ (用 $\text{pH} 1-8$ 试纸检查即可)，加30%过氧化氢1~2滴 (铬酸的黄色较深时应多加数滴)，加热至过氧化氢大部分分解，通过小漏斗用水洗入50毫升容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。静置过夜澄清。

吸取溶液5毫升*放入小塑料杯中，加1:1磷酸1毫升、20%氟化铵0.5毫升、1:1硫酸0.25毫升、30%过氧化氢1滴和饱和溴水1滴，摇匀放置过夜 (更长时间无妨)，倒入盛有0.2%乙基罗丹明B1毫升和苯10毫升的50毫升无硼容量瓶中，用1毫升水洗入，立即摇萃50下，待分层后即将有机层分入25毫升带塞比色管中，目视比色测定硼含量。随作空白。计算硼的百分含量。

化探试样中硼的测定结果 表2

样号	测得 B%			
	本法	本室光谱定量	山东光谱 撒样法	东试所姜黄素胶 未坛溶比色法
GSD—1	0.0011	<0.001	0.0006	0.00053
2	0.0012	0.0020	0.0018	0.00111
3	0.0037	0.0035	0.0048	0.00394
4	0.0074	0.0061	0.0073	0.00598
5	0.0057	0.0048	0.0069	0.00575
6	0.0003	<0.0001	0.0004	0.00033
7801203	0.0012	0.0010		
7801176	0.0034	0.0033		
7118551	0.0046	0.0046		

标准系列: 0.025, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 4, 5, 6

微克硼于塑料杯中,加水补足至5毫升,加1:1磷酸……按试样手续进行(硼含量较高时可用光电比色,用0.5厘米比色池, S57滤光片、苯为参比)。

*如欲测 $<0.001\%$ B含量时,需移取20毫升溶液,置聚四氟乙烯塑料坩埚中,加1:1磷酸1毫升和1:1硫酸0.25毫升,蒸发至开始冒微烟;加水5毫升、20%氟化铵0.5毫升、30%过氧化氢1滴和饱和

溴水1滴,摇匀按前操作……。

参 考 文 献

1. 吴水生等 分析化学 5 (2), 139 (1977)
2. 须藤惠美子、池田祥子 分析化学(日) 17, 1197 (1968)
3. 张传隆 分析化学 6 (4), 290 (1978)

ETHYL RHODAMINE B COLORIMETRIC METHOD FOR DETERMINATION OF TRACE AMOUNT OF BORON IN CHEMICAL EXPLORATION SAMPLES

Deng Weiqun Yo Zun Pao

A new colorimetric method for the determination of trace amount of boron with ethyl Rhodamine B as a chromogenic agent is studied. The elimination of the interference of tantalum and diverse ions are described. Beer's law holds for the range of $0-6 \mu\text{g B}/10 \text{ ml}$. The recoveries obtained by the addition of known amount of boron are nearly 100%