

## 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。

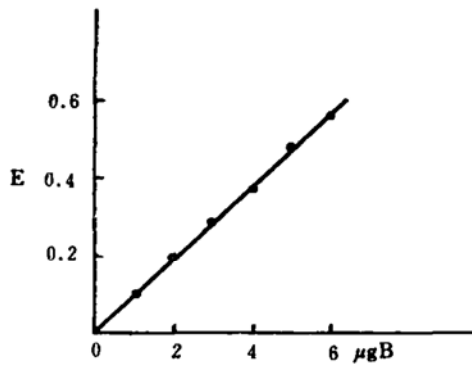
#### 二、试验手续

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，立即摇萃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，S57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， $\text{BF}_4^-$ 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，过氟酸，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。



硼的工作曲线

**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%) 如果不含钼时，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 pH ≈ 5 (±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 pH > 6，则铬 (VI) 难被还原；如 pH < 4，金属氢氧化物沉淀部分溶解。硼的回收与钼、铬、钒等的分离效果见表 1。

**硼的回收和钼、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	(0.0028)
			0.0058	0.0058
2	0.5	B — 10γ	0.0016	(0.0016)
			0.0034	0.0036
3	0.25	B — 20γ	0.0030	(0.0030)
			0.0116	0.0110
4	0.5	— Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 2mg Cr 2mg	0.0048	
			0.0048	
			0.0046	
5	0.25	— V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 2mg Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 100mg TiO <sub>2</sub> 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，钼的干扰是难办的。如次甲基兰比色法曾用水洗有机相<sup>(1-2)</sup>和苯腈酸沉淀分离钼<sup>(3)</sup>，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 CO<sub>2</sub> 气泡析出并使溶液呈 pH 4.5~5.5 (用 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 ml. The recoveries obtained by the addition of known amount of boron are nearly 100%