



海水淡化过程中硼的测定

刘占广, 程 滨, 李景义

(天津市海洋资源与化学重点实验室, 天津科技大学海洋科学与工程学院, 天津 300457)

摘 要: 研究了姜黄素分光光度法测定海水中硼时基体干扰情况, 探讨了消除基体干扰的措施, 建立了测定海水中硼的方法, 并将该方法应用于海水淡化过程中的样品分析. 分析结果表明, 该方法相对标准偏差为 1.5%, 加标回收率在 92.7%~99.2% 之间.

关键词: 海水; 分光光度法; 硼; 测定

中图分类号: P747; TQ128⁺.1

文献标识码: A

文章编号: 1672-6510 (2008) 04-0023-04

Analysis of Boron in Seawater Desalination Process

LIU Zhan-guang, CHENG Bin, LI Jing-yi

(Tianjin Key Laboratory of Marine Resources and Chemistry, College of Marine Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: The matrix interference on the determination of Boron by curcum in spectrophotometry and the elimination method were studied, the method for the determination of boron in the seawater was established. The samples which were taken from seawater desalination process were analyzed by this method. The analysed results show that the relative standard deviation is 1.5%. The rate of recovery ranges from 92.7% to 99.2%.

Keywords: seawater; spectrophotometry; Boron; determination

微量硼是人体必需的一种营养成分, 它能影响到生命活动中的许多物质代谢及利用^[1]. 但人体大量摄入硼又会导致全身或交替局灶性发作病症, 刺激性和肠胃功能紊乱, 对生殖系统及胎儿发育也会造成影响^[2]. 海水淡化是解决水资源短缺的一个重要途径, 硼在海水中属半微量存在的元素, 在通过海水淡化工艺制备饮用水的过程中, 要求及时检测硼的浓度变化情况, 因此建立一个适合于海水中硼检测的方法很有必要. 卤水中的硼常采用甘露醇转化酸碱滴定法测定^[3], 由于海水中含硼量较少, 该方法用于海水中硼的测定误差大. 有学者利用 ICP-AES 法直接进行了复杂样品中硼的测定, 但该方法仪器价格昂贵难以普及^[4]. 姜黄素分光光度法是测定微量硼的灵敏、准确的方法^[5], 但复杂样品中的基体会影响硼的测定, 有人采用蒸馏分离的方法使硼与复杂样品基体分离后,

采用姜黄素分光光度法测定了硼^[6]. 本文旨在研究姜黄素分光光度法测定海水中硼时基体干扰情况, 探讨解决基体干扰的措施, 通过离心分离的方法消除海水中大量基体对硼测定产生的干扰, 确定测定海水中硼的方法, 并将该方法应用于海水淡化过程中的样品检测, 对原料海水及处理后海水进行测定.

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

723 分光光度计, 上海精密科学仪器有限公司; HK-2A 恒温水浴锅, 南京大学应用物理研究所; LS-200 离心机, 湘潭离心机有限公司.

硼标准溶液 (0.1 mg/mL)、草酸 (优级纯), 天津化学试剂厂; 姜黄素 (分析纯), 天津科密欧化

收稿日期: 2008-01-16; 修回日期: 2008-07-03

基金项目: 天津科技大学科学研究基金资助项目 (20070225)

作者简介: 刘占广 (1965—), 男, 天津人, 副教授.

学试剂开发中心。

硼标准使用液 $1 \mu\text{g/mL}$: 准确移取 0.1 mg/mL 硼标准溶液 1 mL 于 100 mL 容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度, 摇匀; 姜黄素-草酸溶液: 称取 0.04 g 粉末状姜黄素和 5.0 g 草酸溶于 80 mL 95% 乙醇中, 加入 4 mL 浓盐酸, 转入 100 mL 容量瓶, 用 95% 乙醇稀释至刻度。

1.2 分析步骤

1.2.1 标准曲线绘制

分别移取 $1 \mu\text{g/mL}$ 的硼标准使用液 0 、 0.2 、 0.4 、 0.6 、 0.8 、 1.0 mL 于瓷蒸发皿中。分别加入 1 、 0.8 、 0.6 、 0.4 、 0.2 、 0 mL 去离子水, 加入 4.0 mL 姜黄素-草酸溶液。轻轻转动蒸发皿, 使其混合均匀。将蒸发皿置于 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 水浴上蒸发至干, 继续在水浴上保持 15 min 。取下蒸发皿, 冷却至室温。用移液管准确移取 25.00 mL 无水乙醇, 用聚乙烯棒搅拌, 使红色络合物完全溶解, 转入 10 mL 干燥离心管, 放入离心机以 4000 r/min 离心 10 min , 转入 1 cm 比色皿, 以去离子水为参比, 于波长 540 nm 处, 测定吸光度。以扣除标准空白后的吸光度为纵坐标, 以硼标准溶液的浓度为横坐标绘制标准曲线。

1.2.2 样品分析

样品在测定时应先调整到含硼 $0.2\sim 3.0 \mu\text{g/mL}$, 海水淡化过程中典型样品的处理方法如下:

(1) 海水及预处理后海水样品: 准确移取 10 mL 海水样品或处理后样品于 50 mL 容量瓶中, 用蒸馏水稀释到刻度、摇匀。从上述溶液中移取 1.00 mL 于瓷蒸发皿中, 加 4.0 mL 姜黄素。以下按 1.2.1 操作步骤进行。

(2) 淡化后浓海水样品: 准确移取 10 mL 海水样品或预处理后样品于 100 mL 容量瓶中, 用蒸馏水稀释到刻度、摇匀。从上述溶液中移取 1.00 mL 于瓷蒸发皿中, 加 4.0 mL 姜黄素。以下按 1.2.1 操作步骤进行。

(3) 淡化水样品: 准确移取淡化水 1.00 mL 于瓷蒸发皿中, 加 4.0 mL 姜黄素。以下按 1.2.1 操作步骤进行。

2 结果与讨论

2.1 海水基体干扰

根据海水中主要成分含量配制的海水基体见表 1。取 $1 \mu\text{g/mL}$ 的硼标准使用液 1.00 mL (标样), 另取 $1 \mu\text{g/mL}$ 的硼标准使用液 1.00 mL 与 1.00 mL 海水

基体混合 (标样+基体), 分别按分析步骤 (不离心) 测定吸光度, 结果见表 2。由表 2 可见, 加入海水基体导致吸光度由 0.223 增加到 0.394 , 海水基体严重干扰海水中硼的测定。同时实验发现, 蒸发皿内物质难以完全溶解, 显色液浑浊。该方法是基于硼与姜黄素在无水条件下形成玫瑰花萼苷有色络合物, 该有色络合物溶于乙醇后进行吸光度分析的。而无机盐在乙醇中溶解度较小, 对于含盐量小的淡水可以直接测定, 而海水中由于含有大量的盐, 不能完全溶于乙醇中, 会造成显色液浑浊, 分光光度法测定时会使人射光产生光散射现象, 导致吸光度大大增加。

表 1 海水基体组成

Tab. 1 Composition of the seawater matrix $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

NaCl	MgSO ₄ · 7H ₂ O	CaCl ₂	KCl
31.00	13.00	0.90	0.75

注: 所用试剂均为优级纯试剂, 水为超纯水。

表 2 海水基体组成对吸光度影响

Tab. 2 Effect of seawater matrix on the absorbance

样品	实验编号			平均值
	1	2	3	
标样	0.223	0.224	0.221	0.223
标样+基体	0.408	0.385	0.389	0.394

2.2 海水基体干扰消除

2.2.1 样品空白扣除法消除基体干扰

一般样品测定时, 基体造成的影响可通过扣除样品空白的方法消除。实验对标准空白、样品空白 (基体)、标样 ($1 \mu\text{g/mL}$ 的硼标准使用液 1.00 mL)、样品 ($1 \mu\text{g/mL}$ 的硼标准使用液 $1.00 \text{ mL} + 1.00 \text{ mL}$ 海水基体) 按分析步骤 (不离心) 测定吸光度, 结果见表 3。由于样品是标样与基体混合而成, 分别扣除相应空白后, $A_s - A_0$ 应与 $A_x - A_b$ 一致。从结果看二者较接近, 说明扣除样品空白确实对消除基体干扰有效, 但也发现, $A_x - A_b$ 的相对偏差远比 $A_s - A_0$ 的大, 因此该方法会造成结果误差较大。此系悬浊液不稳定所致。

2.2.2 离心分离法消除基体干扰

对 2.2.1 的实验样品, 分别按分析步骤离心分离后测定吸光度, 结果见表 4。由结果可见: 经离心分离后 $A_s - A_0$ 与 $A_x - A_b$ 一致, $A_x - A_b$ 的相对偏差小, 说明该方法消除基体干扰效果好, 确定在进行样品分析时采用此方法; 经离心分离后 A_0 与 A_b 一致, 因此该方法不必做样品空白, 用标准空白代替样品空白即可。在表 3、表 4 中样品及样品空白的相对偏差明显比标样的大, 也是因为样品及样品空白中含大量盐, 虽经离心消除, 仍会影响结果的一致性, 但该相对偏

差能满足微量分析的要求.

表3 样品空白扣除法消除基体对吸光度的干扰

Tab. 3 Elimination of matrix interference to absorbance by deductions of samples blank

样 品	实验编号				平均值	相对偏差/%
	1	2	3	4		
标准空白 (A_0)	0.096	0.096	0.095	0.096	0.096	0.3
样品空白 (A_b)	0.199	0.185	0.201	0.194	0.195	2.7
标样 (A_s)	0.319	0.315	0.314	0.317	0.316	0.6
样品 (A_x)	0.408	0.422	0.394	0.399	0.406	2.3
$A_s - A_0$	0.223	0.219	0.219	0.221	0.221	0.7
$A_x - A_b$	0.209	0.237	0.193	0.205	0.211	6.2

表4 离心分离法消除基体对吸光度的干扰

Tab. 4 Elimination of matrix interference by centrifugal separation

样 品	实验编号				平均值	相对偏差/%
	1	2	3	4		
标准空白 (A_0)	0.096	0.096	0.095	0.096	0.096	0.3
样品空白 (A_b)	0.097	0.098	0.095	0.096	0.096	1.0
标样 (A_s)	0.319	0.315	0.314	0.317	0.316	0.6
样品 (A_x)	0.318	0.320	0.318	0.317	0.318	0.24
$A_s - A_0$	0.223	0.219	0.219	0.221	0.221	0.68
$A_x - A_b$	0.221	0.222	0.223	0.221	0.222	0.34

2.3 离心分离条件对吸光度的影响

离心转速和离心时间是影响离心效果的重要条件,实验用 $1 \mu\text{g}/\text{mL}$ 的硼标准使用液 1.00 mL + 1.00 mL 海水基体进行了离心转速、离心时间影响实验. 结果见表 5. 结果表明: 转速 $2000 \text{ r}/\text{min}$ 时, 离心时间 25 min 吸光度尚未降到稳定值, 而转速 $4000 \text{ r}/\text{min}$ 和 $5000 \text{ r}/\text{min}$ 时离心时间 10 min 吸光度即已降到稳定值, 说明基体干扰已消除. 转速高、时间太长时, 吸光度有所增加, 这是由于乙醇挥发所致. 综上, 确定实验条件为: 离心转速 $4000 \text{ r}/\text{min}$ 、离心时间 10 min . 离心分离时一定要注意离心管口必须密封, 防止乙醇挥发损失, 造成测得的吸光度值增大.

表5 离心分离条件对吸光度的影响

Tab. 5 Effect of centrifugal experimental conditions to absorbance

转速/ ($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)	时间/min				
	5	10	15	20	25
2000	0.384	0.361	0.343	0.335	0.327
3000	0.365	0.328	0.317	0.319	0.316
4000	0.341	0.319	0.318	0.319	0.320
5000	0.343	0.317	0.319	0.325	0.328

2.4 方法精密度实验

用本方法对海水样品进行 7 次实验, 其相对标准偏差为 1.5% , 说明该方法精密度好, 能满足分析

要求.

2.5 样品分析

按 1.2.1 方法测得标准曲线见图 1, 其回归方程为: $Y = 0.205X - 0.0043$, 相关系数: $R^2 = 0.9984$. 可见在硼质量浓度小于 $1 \mu\text{g}/\text{mL}$ 时线性良好.

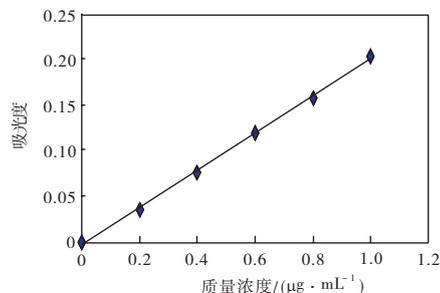


图1 标准曲线图

Fig. 1 Standard curve

按 1.2.2 样品分析方法对渤海化工集团海水淡化样品进行了分析, 并作了样品加标回收实验, 按 1.2 方法先取 1.00 mL 样品稀释液测得含硼量 m_1 , 再取 1.00 mL 样品稀释液, 加入 0.3 mL 质量浓度为 $1 \mu\text{g}/\text{mL}$ 的硼标准使用液测得含硼量 m_2 , 加标回收率 = $(m_2 - m_1) / 0.3 \times 100\%$. 测得结果见表 6, 该方法加标回收率在 $92.7\% \sim 99.2\%$ 之间. 由加标回收率结果可见, 该方法准确度较高, 可用于海水淡化过程中海水中硼的测定.

表6 样品分析及加标回收实验结果
Tab. 6 Results of sample analysis and recovery rate test

样品名称	样品吸光度	样品硼浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	$m_1/\mu\text{g}$	加标量/ μg	加标后吸光度	$m_2/\mu\text{g}$	加标回收量/ μg	回收率/ %
海水原料	0.214	4.495	0.899 0	0.3	0.275	5.983	0.298	99.2
预处理后海水	0.212	4.446	0.889 3	0.3	0.271	5.885	0.288	95.9
浓缩海水	0.187	7.673	0.767 3	0.3	0.244	5.227	0.279	92.7
淡化水	0.109	0.386 8	0.386 8	0.3	0.167	3.349	0.283	94.3

注: m_1 为 1 mL 稀释液测得含硼量; m_2 为加标后测得含硼量。

3 结 语

本文研究了姜黄素分光光度法测定海水中硼时基体干扰情况,通过离心分离的方法消除了海水中大量基体对硼测定产生的干扰,确定了测定海水中硼的方法,该方法的相对标准偏差为 1.5%,方法精密度好.加标回收率在 92.7%~99.2%之间,方法准确度较好.该方法可用于海水淡化过程中的样品分析。

参 考 文 献:

- [1] 张 华,胡海涛,任惠民,等. 硼的生理作用及其对人体健康影响的评估[J]. 国外医学:医学地理分册, 2001, 22 (1): 9—10.
- [2] 赵清志,安桂华. 硼对人体的毒性作用[J]. 国外医学:医学地理分册, 2000, 21 (1): 29—31.
- [3] 中国科学院青海盐湖研究所. 卤水和盐的分析方法[M]. 北京:科学出版社, 1988: 55—57.
- [4] Şimşek Atilla, Korkmaz Deniz, Velio Gearon, et al. Determination of boron in hazelnut (*Corylus avellana* L.) varieties by inductively coupled plasma optical emission spectrometry and spectrophotometry [J]. Food Chemistry, 2003, 83 (2): 293—296.
- [5] 国家环境保护总局. HJ/T 49—1999 水质硼的测定姜黄素分光光度法[S]. 北京:中国标准出版社, 1999.
- [6] Thangavel S, Dhavile S M, Dash K, et al. Spectrophotometric determination of boron in complex matrices by isothermal distillation of borate ester into curcumin [J]. Analytica Chimica Acta, 2004, 502 (2): 265—270.
- (上接第 17 页)
- acid (MMA /BA /MAA) hybrid urethane / acrylate colloidal dispersions [J]. Polymer, 2004, 45: 6235—6243.
- [2] C Wang, F Chu, C Graillat, et al. Hybrid polymer latexes: acrylics-polyurethane from miniemulsion polymerization: properties of hybrid latexes versus blends [J]. Polymer, 2005, 46: 1113—1124.
- [3] Richard A Brown, Richard G Coogan, Dave G Fortier. Comparing and contrasting the properties of urethane / acrylic hybrids with those of corresponding blends of urethane dispersions and acrylic emulsions [J]. Progress in Organic Coatings, 2005, 52 (1): 73—84.
- [4] 唐文静,傅和青,黄 洪,等. 复合薄膜用水性聚氨酯-丙烯酸酯胶粘剂的合成 [J]. 精细化工, 2007, 10 (24): 1022—1025.
- [5] Kim I H, Shin J S, Cheong L W, et al. Seeded emulsion polymerization of methylmethacrylate using aqueous polyurethane dispersion: effect of hard segment on grafting efficiency [J]. Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2002, 207 (1/3): 169—176.
- [6] Kagerer H, Moritz H U, Rink H P, et al. Analytical investigations on acrylic polyurethane hybrid-dispersions [J]. Journal of Coatings Technology, 2002, 74 (927): 63—67.
- [7] 游 波,武利民,李 丹,等. 缩聚物/加聚物复合胶乳的制备科学(II):核-壳结构聚氨酯-丙烯酸酯复合乳液的合成与表征 [J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19 (2): 84—87.