

分析与监测

## 普通玻璃器皿用于分光光度法测定水中硼的可行性研究

邢书才<sup>1,2</sup>, 岳亚萍<sup>1,2</sup>, 杨永<sup>1,2</sup>

(1. 国家环境保护污染物计量和标准样品研究重点实验室, 北京 100029; 2. 环境保护部标准样品研究所, 北京 100029)

**摘要:** 对普通玻璃器皿用于光度法测定水中硼的可行性进行了研究。采用含硼元素的普通硼硅玻璃器皿, 对甲亚胺-H光度法测定水中硼进行实验研究。分别以纯水及与分析方法相同的酸性介质溶液, 对硼硅玻璃器皿进行硼的溶出实验, 同时以不含硼材质的器皿进行比对实验。在前期实验结果的基础上对实际样品进行测定, 实施精密度检测和准确度分析的同时, 进行加标回收实验, 并与聚丙烯无硼材质的器皿进行比对分析。实验结果表明, 经24 h和72 h的溶出试验, 纯水介质及与分析方法相同的酸性介质, 在硼硅玻璃中均未显现硼元素的析出; 普通硼硅玻璃器皿与聚丙烯无硼材质器皿, 所测精密度的相对标准偏差( $n=6$ )为1.1%~2.6%, 准确度测定结果的一致性良好, 经检验没有显著性差异, 加标实验回收率为98.6%~102%, 表明测定准确可靠。因此, 普通硼硅玻璃器皿可用于甲亚胺-H分光光度法对水中硼进行测定, 在降低实验分析成本的同时, 对甲亚胺-H光度法测定水中硼标准方法的实施, 具有一定的借鉴和指导作用。

**关键词:** 玻璃器皿; 硼; 分光光度法

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)24-0114-05

## Study on the Feasibility of Spectrophotometric Determination of Boron in Water with Common Glassware

XING Shu-cai<sup>1,2</sup>, YUE Ya-ping<sup>1,2</sup>, YANG Yong<sup>1,2</sup>

(1. State Environmental Protection Key Laboratory of Environmental Pollutant Metrology and Reference Materials Study, Beijing 100029, China; 2. Institute for Environmental Reference Materials of Ministry of Environmental Protection, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The feasibility of spectrophotometric determination of boron in water by common glassware was studied. The boron in water was determined with Methylenimine-H photometric method with common borosilicate glassware containing boron. The dissolution test of boron in borosilicate glassware was carried out with pure water and acidic medium solution with the same analytical method. At the same time, the comparison experiment was carried out with boron-free vessels. On basis of the previous experimental results, the actual water samples were measured. The recovery tests were carried out while both precision detection and accuracy analysis were performed; comparison analysis with results from process with polypropylene boron-free vessels was conducted. The results of 24 hours and 72 hours of dissolution

test showed that no precipitation of boron was observed in pure water and acidic medium solution with the same analytical method with the borosilicate glass; and the relative standard deviation ( $n=6$ ) of the precision measured with the common borosilicate glassware and polypropylene boron-free material was 1.1% to 2.6%; the accuracy results were consistent, and there was no significant difference in the test results. The rate of recovery in the recovery tests were 98.6% – 102%, which indicated that the determination was accurate and reliable. Therefore, common borosilicate glassware could be used for determination of boron in water with the Methylenimine – H spectrophotometric method. In addition to reducing the cost of experimental analysis, it provides certain reference and guidance for the implementation of the determination of boron in water by the Methylenimine – H photometric method.

**Key words:** glassware; boron; spectrophotometry

现行国家标准测定水中硼,分光光度法主要有《水质 硼的测定 姜黄素分光光度法》(HJ/T 49—1999)和甲亚胺 – H 分光光度法(GB/T 8538—2016《食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法》,GB/T 5750.5—2006《生活饮用水标准检验方法 无机非金属指标》)。无论是姜黄素光度法还是甲亚胺 – H 光度法,在测定中均要求使用无硼比色管和器皿,这种在实验器皿材质上的限制,不仅提高了实验成本,也给实验分析带来了不便,不利于国家标准分析方法的推广和实施。对水中硼的光度法测定研究实验,以往已有文献报道<sup>[1,2]</sup>,但主要涉及分析方法的实验比对及测试应用<sup>[3,4]</sup>。笔者针对分析中所用比色管器皿的材质问题,进行了条件实验和特定性研究,以期用普通硼硅玻璃器皿替代无硼器皿,完成甲亚胺 – H 光度法对水中硼的测定。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器及器皿

分光光度计(Cary300UV – Vis 型,安捷伦公司);电子天平(AE240 型,瑞士 Mettler – Toledo 公司);10 mL 成套具塞硼硅玻璃比色管(北京天坛玻璃仪器厂);常规体积规格的塑料(PP)移液管、容量瓶(德国 Brand 公司);塑料烧杯、试剂瓶、10 mL 成套具塞(PP)塑料比色管(日本 NIKKO 公司)。

### 1.2 标准溶液和主要试剂

硼标准溶液 A(1 000  $\mu\text{g/mL}$ ),CAS7440 – 42 – 8,美国 AccuStandard 公司;硼标准溶液 B(1 000  $\text{mg/L}$ ),GSB G 62003 – 90,国家钢铁材料测试中心;硼标准使用液(10.00  $\mu\text{g/mL}$ ),由硼标准溶液 A 稀释而成;水质硼标准样品,标准编号 GSB 07 – 1979 – 2005,批号 206802,环保部标准样品研究所;高纯水,电导率  $< 0.06 \mu\text{S/cm}$ (25  $^{\circ}\text{C}$ ),实验室自制;甲

亚胺 – H(AR, SIGMA);乙酸铵(AR)、乙二胺四乙酸二钠(AR)、冰乙酸(AR)、抗坏血酸(AR)(国药集团化学试剂有限公司)。

乙酸铵缓冲溶液(pH 值为 5.6):分别称取 75 g 乙酸铵( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ )和 5.0 g 乙二胺四乙酸二钠( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ),溶于 110 mL 水中,加入 37.5 mL 冰乙酸。

甲亚胺 – H 溶液:称取 0.5 g 甲亚胺 – H( $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}_8\text{S}$ )、2.0 g 抗坏血酸( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ),加入 100 mL 水,搅拌使其完全溶解,此溶液临用时现配。

### 1.3 实验方法

① 比色管中硼在纯水中的溶出实验:在 10 mL 硼硅玻璃比色管中加入 10.0 mL 纯水,分别浸泡 24 h 和 72 h 后,加入 2.0 mL pH = 5.6 的乙酸铵缓冲溶液,混匀;准确加入 2.0 mL 甲亚胺 – H 溶液,混匀,静置 90 min。于 420 nm 波长处,用 1 cm 比色皿,以纯水为参比,测定吸光度。同时,用 10 mL 无硼塑料比色管做对比实验。

② 比色管中硼在缓冲液中的溶出实验:在 10 mL 硼硅玻璃比色管中加入 10.0 mL 纯水,再加入 2.0 mL pH = 5.6 的乙酸铵缓冲溶液,混匀,浸泡 24 h 后,准确加入 2.0 mL 甲亚胺 – H 溶液,混匀,静置 90 min。于 420 nm 波长处,用 1 cm 比色皿,以纯水为参比,测定吸光度。同时,用 10 mL 无硼塑料比色管做对比实验。

③ 分析方法的空白比对实验:在 10 mL 硼硅玻璃比色管中加入 10.0 mL 纯水,再加入 2 mL pH = 5.6 的缓冲溶液,混匀,准确加入 2.0 mL 甲亚胺 – H 溶液,混匀,静置 90 min。于 420 nm 波长处,用 1 cm 比色皿,以纯水为参比,测定吸光度。同时,用 10 mL 无硼塑料比色管做对比实验,用以检验显色

剂对硼硅玻璃比色管中硼的影响情况。

④ 校准曲线的测定:参照 GB/T 8538—2016, 在 10 mL 的无硼比色管中,加入 10.0  $\mu\text{g/mL}$  的硼标准工作溶液 0、0.10、0.30、0.50、0.70 和 1.00 mL,用水稀释至 10 mL。向水样及标准系列管中加入 2.0 mL 乙酸铵缓冲溶液,混匀,准确加入 2.0 mL 甲亚胺-H 溶液,混匀,静置 90 min。于 420 nm 波

长处,用 1 cm 比色皿,以纯水为参比,测定吸光度。同时,用 10 mL 硼硅玻璃比色管做对比实验。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硼硅玻璃中硼在纯水中的溶出情况

经 24、72 h 浸泡后,对比色管中的纯水,用甲亚胺-H 分光光度法测定硼在纯水中的析出情况,同时采用无硼比色管做比对测定,结果见表 1、2。

表 1 玻璃中硼在纯水中的析出情况(24 h)

Tab. 1 Precipitation of boron from glassware in pure water(24 h)

项 目		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	均值	$S$	RSD/%
硼硅比色管	吸光值	0.076 6	0.074 8	0.075 5	0.074 1	0.075 2	0.001 1	1.4
	测定值/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	0.021 6	0.016 9	0.018 7	0.015 1	0.018 1	0.002 8	15.3
无硼比色管	吸光值	0.074 6	0.074 6	0.074 2	0.076 6	0.075 0	0.001 1	1.5
	测定值/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	0.016 4	0.016 4	0.015 3	0.021 6	0.017 4	0.002 8	16.2

表 2 玻璃中硼在纯水中的析出情况(72 h)

Tab. 2 Precipitation of boron from glassware in pure water(72 h)

项 目		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	均值	$S$	RSD/%
硼硅比色管	吸光值	0.075 6	0.075 2	0.076 8	0.074 0	0.075 4	0.001 2	1.5
	测定值/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	0.018 7	0.017 9	0.022 1	0.014 8	0.018 5	0.003 0	16.3
无硼比色管	吸光值	0.075 6	0.075 8	0.075 3	0.073 5	0.075 1	0.001 1	1.4
	测定值/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	0.019 0	0.019 5	0.018 2	0.013 5	0.017 6	0.002 8	15.7

从表 1 可见,硼硅玻璃比色管与无硼比色管,经纯水 24 h 浸泡,用甲亚胺-H 光度法测定,测定结果的吸光值很小,经计算,测定均值分别为 0.018 1  $\text{mg/L}$  和 0.017 4  $\text{mg/L}$ ,对 2 个均值进行  $t$  检验, $t_{\text{实验}}=0.354$ ;小于查表值 4.30。同样,从表 2 可见,经纯水 72 h 的浸泡,两种比色管测定均值分别为 0.018 5  $\text{mg/L}$  和 0.017 6  $\text{mg/L}$ ,对 2 个均值进行  $t$  检验, $t_{\text{实验}}=0.439$ ;也远远小于查表值 4.30;说

明两种比色管的测定值是一致的,吸光值是由除硼以外的背景吸收所造成,主要是由显色剂甲亚胺-H 的本底颜色造成的,说明在与纯水接触的 24 h 和 72 h 中,比色管壁没有明显硼的析出。

### 2.2 硼硅玻璃中硼在缓冲液中的溶出情况

经 24 h 的浸泡后,对比色管中的缓冲液,用甲亚胺-H 分光光度法测定硼在缓冲液中的析出情况,同时采用无硼比色管做比对测定,结果见表 3。

表 3 玻璃中硼在缓冲液中的析出情况

Tab. 3 Precipitation of boron from glassware in buffer solution

项 目		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	均值	$S$	RSD/%
硼硅比色管	吸光值	0.070 9	0.071 7	0.071 1	0.069 4	0.072 3	0.001 1	1.4
	测定值/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	0.021 4	0.023 5	0.022 0	0.017 6	0.021 1	0.002 5	12
无硼比色管	吸光值	0.069 6	0.069 1	0.071 3	0.070 6	0.070 2	0.001 0	1.4
	测定值/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	0.018 1	0.016 8	0.022 5	0.020 7	0.019 5	0.002 6	13

由表 3 可见,测定结果的吸光值也同样很小,硼硅比色管和无硼比色管测定均值分别为 0.021 1  $\text{mg/L}$  和 0.019 5  $\text{mg/L}$ ,经  $t$  检验, $t_{\text{实验}}=0.887$ ,小于查表值 4.30,表明两种比色管的测定值是一致的,吸光值是由显色剂甲亚胺-H 的背景颜色造成的,说明在与酸性缓冲液接触的 24 h 中,比色管壁中的硼没有明显的析出。

### 2.3 方法的空白实验比对情况

以 10.0 mL 的纯水,分别在硼硅玻璃比色管和无硼塑料比色管中做空白对比实验,考察显色剂对硼硅玻璃比色管的影响情况,测定结果见表 4。可见,硼硅比色管和无硼比色管所做空白试验的吸光度均值分别为 0.070 8 和 0.071 0,经  $t$  检验,2 个测定均值的检验结果为  $t=0.209$ ,远远小于查表值

4.30。表明硼硅比色管与无硼比色管所测空白值一致性良好,没有显著性差异。

表 4 空白实验比对结果

Tab.4 Comparison results of blank test

项 目	吸光值	均值	S	RSD/%
硼硅比色管	0.072 4,0.071 4,0.069 7,0.070 1	0.070 8	0.001 3	1.8
无硼比色管	0.073 0,0.070 6,0.070 5,0.069 8	0.071 0	0.001 4	2.0

2.4 校准曲线的测定

以美国 AccuStandard 公司生产的标准贮备液为检测标准,制备 10.00 μg/mL 的标准使用液,按照甲亚胺-H 光谱法(GB 8535—2016)的要求,分别在硼硅玻璃比色管和无硼比色管中制备校准系列并测定,绘制校准曲线(见图 1、2)。

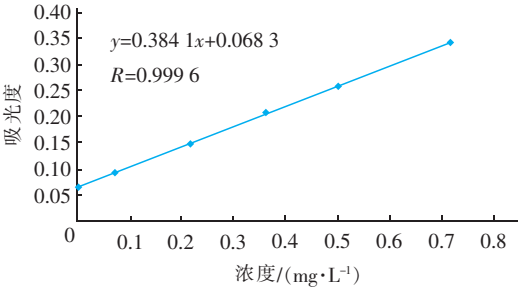


图 1 校准曲线(硼硅玻璃比色管)

Fig.1 Calibration curve(borosilicate glass colorimetric tube)

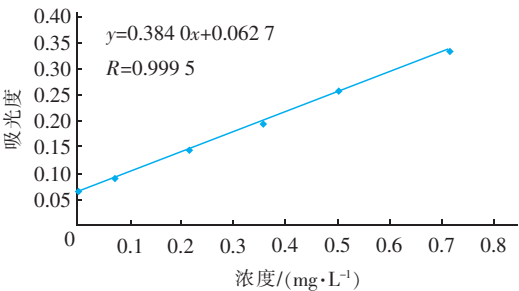


图 2 校准曲线(塑料比色管)

Fig.2 Calibration curve(plastic colorimetric tube)

由图 1、2 可见,两条校准曲线的线性回归系数、斜率、y 轴上截距、试剂空白,分别为 0.999 6 和 0.999 5、0.384 1 和 0.384 0、0.068 3 和 0.062 7、0.665 和 0.646,所对应参数极为相近,微小差异主要由系统误差造成。说明硼硅玻璃比色管和塑料比色管所得校准曲线技术参数一致,没有显著性差异。

2.5 精密度对比

以硼标准贮备液 B 稀释制备低浓度样品和中

浓度样品,浓度分别为 0.070 0、0.350 mg/L。按照甲亚胺-H 光谱法分别在硼硅比色管和无硼比色管中进行测定,测定结果见表 5。可见,无论是低浓度样品还是中浓度样品,用硼硅比色管和无硼比色管测定结果的一致性良好,相对标准偏差(RSD)小于 3%,符合方法学的技术要求。

表 5 精密度实验结果

Tab.5 Precision test results

项 目	样品浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	测定均值/(mg·L <sup>-1</sup> )	S/(mg·L <sup>-1</sup> )	RSD/%
无硼比色管	0.070 0	0.069 3	0.001 6	2.3
	0.350 0	0.352 0	0.004 6	1.3
硼硅比色管	0.070 0	0.069 6	0.001 8	2.6
	0.350 0	0.354 0	0.004 0	1.1

2.6 准确度对比

用硼标准贮备液 A 为检测标准,按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2010)的技术要求,分别用硼硅玻璃和无硼塑料两种比色管对硼标准样品进行测定,结果见表 6。

表 6 准确度实验结果

Tab.6 Accuracy test results

项 目	测定结果/(mg·L <sup>-1</sup> )	均值/(mg·L <sup>-1</sup> )	S/(mg·L <sup>-1</sup> )	RSD/%
无硼比色管	1.00,1.01,1.00,1.03,1.02,1.03	1.02	0.014	1.4
硼硅比色管	1.03,1.02,1.02,0.998,1.00,1.02	1.01	0.013	1.3
样品的标准值	1.02±0.05			

可见,无硼比色管和硼硅比色管的测定均值分别为 1.02 和 1.01 mg/L,经 t 检验法检验,t<sub>实验</sub>=1.28,小于查表值 2.78,说明硼硅比色管与无硼比色管的测定结果具有一致性,测定结果准确。

2.7 实际样品测定及回收率实验

按甲亚胺-H 光度法,用无硼比色管和硼硅比色管分别对矿泉水样品进行测定,结果见表 7。取矿泉水 5.00 mL,用硼硅比色管进行加标回收实验(n=6),测定结果见表 8。可见,矿泉水 1#和 2#样品,无硼比色管与硼硅比色管的测定均值分别为 0.221、0.227 和 0.492、0.484 mg/L,经 t 检验,t<sub>实验1#</sub>=1.70,t<sub>实验2#</sub>=1.61,小于查表值 2.78;说明硼硅比色管与无硼比色管的测定结果具有一致性,测定结果准确。由表 8 可见,回收率为 98.6%~102%,相对标准偏差为 1.6%~2.5%。



表7 实际样品测定结果

Tab.7 Determination results of real samples

项 目		测定均值/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	S/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	RSD/%
无硼比色管	矿泉水 1#	0.221	0.005 7	2.6
	矿泉水 2#	0.492	0.009 4	1.9
硼硅比色管	矿泉水 1#	0.227	0.006 5	2.8
	矿泉水 2#	0.484	0.007 7	1.6

表8 加标回收实验结果

Tab.8 Results of recovery experiments

项 目	本底值/ $\mu\text{g}$	加标量/ $\mu\text{g}$	测定值/ $\mu\text{g}$	回收 率/%	RSD/%
矿泉水 1#	1.16	1.00	2.21	102	2.5
矿泉水 2#	2.42	2.00	4.36	98.6	1.6

实验室所用玻璃比色管等器皿,材质上多为硬质玻璃(又名高硼硅玻璃),是一种低膨胀率、耐高温、高强度、高硬度、高透光率和高化学稳定性的特殊玻璃材料。高硼硅玻璃的形成,简单说就是由二氧化硅与不同比例的氧化硼形成硼硅酸盐(玻璃)的过程,氧化硼含量范围为5%~15%,最多可到20%以上<sup>[5,6]</sup>。由于氧化硼在玻璃中是以硼硅酸盐形式存在的,不易溶于水和稀酸,在通常的使用环境下,不会有硼的明显溶出。

### 3 结论

采用浸泡溶出的方法,分别考察纯水介质、酸性缓冲液介质和显色剂条件下,硼硅玻璃比色管中硼的析出情况。实验结果表明,经纯水和酸性缓冲液的浸泡,硼硅玻璃管壁没有明显硼的析出。用显色剂在两种比色管中做空白比对比试验,硼硅玻璃比色管壁也同样没有显现硼的析出情况。同时进行对实际水样的比对比测定实验,测定结果具有一致性;硼硅玻璃比色管所测加标回收率试验结果,符合方法学技术要求。可见,在硼硅玻璃中以硼硅酸盐形式存在的硼,不易溶于纯水和稀酸溶液,不会对甲亚胺-H分光光度法测定硼产生干扰影响,硼硅玻璃器皿可用于测定硼,在降低实验成本的同时,为标准分析方法甲亚胺-H光谱法的实施提供了技术支持。

### 参考文献:

- [1] 池卫廷. 硼测定方法的研究现状[J]. 职业与健康, 2010,26(3):335-338.  
Chi Weiting. Study status of boron determination [J]. Occupation and Health, 2010, 26(3):335-338 (in Chinese).

- [2] 刘宇,魏双. 关于硼的测定方法综述[J]. 微量元素与健康研究, 2018,35(2):74-76.  
Liu Yu, Wei Shuang. Summary of assay method for boron [J]. Studies of Trace Elements and Health, 2018, 35(2):74-76 (in Chinese).
- [3] 轩月兰,多克辛,南淑清,等. 水中硼测定方法比对研究[J]. 中国环境监测, 2013,29(2):75-78.  
Xuan Yuelan, Duo Kexin, Nan Shuqing, et al. Comparing study of methods for determination of boron in water[J]. Environmental Monitoring in China, 2013, 29(2):75-78 (in Chinese).
- [4] 黄雪莲. 温泉水样中硼的测定方法[J]. 化学工程师, 2018,32(5):30-32.  
Huang Xuelian. Study on determination of boron in hot spring water[J]. Chemical Engineer, 2018, 32(5):30-32 (in Chinese).
- [5] 房玉. 硼硅酸盐玻璃组成、结构与性能的研究[D]. 武汉:武汉理工大学, 2012.  
Fang Yu. Study on the Component, Structure and Properties of Borosilicate Glass[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2012 (in Chinese).
- [6] 郭中宝,张艳妮,代铮,等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定硼硅酸盐玻璃中的硼等常见元素[J]. 岩矿测试, 2015,34(1):55-59.  
Guo Zhongbao, Zhang Yanni, Dai Zheng, et al. Determination of boron and other common elements in borosilicate glass by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2015, 34(1):55-59 (in Chinese).



作者简介:邢书才(1958-),男,北京人,本科,教授级高级工程师,主要从事环境监测和国家环境标准的研究。

E-mail:854559360@qq.com

收稿日期:2018-10-26