

## HZ-HJ-SZ-0145

### 水质—硼的测定—姜黄素光度法

#### 1 范围

本方法的最低检出浓度为 0.02mg/L，测定上限为 1.0mg/L (相当于 5.0mg/L  $\text{HBO}_2$ )，适用于饮用水、地面水、生活污水和废水中硼的测定。

硝酸盐氮含量大于 20mg/L 时，产生干扰，必须除去。可取适量水样，加氢氧化钙使呈碱性后，在水浴上蒸发至干，再慢慢灼烧以破坏硝酸盐。再用一定量的 0.1mol/L 盐酸溶液溶解残渣，并定容，吸取 1.00mL 溶液进行测定。当钙和镁的硬度越过 100mg/L (以  $\text{CaCO}_3$  计) 时，分析结果可能偏高，可将样品通过阳离子交换树脂消除之。经试验，10mg 的 Al、Cu、Fe、K、Na、Mg、Mn、 $\text{PO}_4^{3-}$  等对 1mg 的硼未观察到干扰现象。

#### 2 原理

姜黄素 (Curcumin) 是由植物中提取的黄色色素，以酮型和烯醇型存在。姜黄素不溶于水，但能溶于甲醇、丙酮和冰乙酸中而呈黄色。在酸性介质中，与硼结合呈玫瑰红色的络合物，因反应条件不同可形成两种有色络合物，即玫瑰花青苷 (Rosocyanin) 和红色姜黄素 (Rubrocurmin)。前者是两个姜黄素分子和一个硼原子络合而成，检出灵敏度高 (其摩尔吸光系数  $\varepsilon = 1.8 \times 10^5$ )，最大吸峰在 555nm。

红色姜黄素则为一个姜黄素分子，一个草酸分子与硼的络合物，灵敏度较低 ( $\varepsilon = 4.0 \times 10^4$ )，最大吸收峰在 540nm。玫瑰花青苷溶于乙醇后，在室温下 1~2h 内稳定。

#### 3 试剂

3.1 硼标准贮备溶液：准确称取 1.4111g 硼酸 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) 溶于去离子水中，转入 1000mL 容量瓶中并稀释至标线，此溶液每毫升含 1.00mg 的  $\text{HBO}_2$ 。

3.2 硼标准使用溶液：由上述标准贮备溶液稀释 200 倍，即得每毫升含 0.005mg  $\text{HBO}_2$ ，移入聚乙烯瓶中贮存。

3.3 姜黄素-草酸溶液：称取 0.040g 姜黄素 ( $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_5$ ) 和 5.0g 草酸 ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 于小烧杯内，用 95% 乙醇分次溶于 100mL 容量瓶中，加入 4.2mL 6mol/L 盐酸溶液，以 95% 乙醇定容，贮存在暗冷处。姜黄素容易分解，最好当天配制。

3.4 95% 乙醇。

#### 4 仪器

4.1 分光光度计，10mm 比色皿。

4.2 恒温水浴锅：温度为  $55 \pm 3^\circ\text{C}$ 。

4.3 聚乙烯烧杯：50mL。标准系列和水样所用全部蒸发皿，其大小、形状均应相同，为塑料容器。

4.4 搅棒：塑料棒或在玻璃棒外套以聚乙烯管，并使管端封闭，其长短和蒸发皿相适应。

#### 5 试样制备

对于含硼量为 0.10~1.0mg/L 的水样，取 1.00mL。若水样含硼量过高，则应先行稀释。若含硼量过低，可吸取较多的水样，移入蒸发皿中，加少许饱和氢氧化钙溶液，使之呈碱性后，在水浴上蒸发至干。加入适当体积 (例如 5mL) 的 0.1mol/L 盐酸溶液使溶解，吸取 1.00mL 进行测定。若水样浑浊，可过滤之。

#### 6 操作步骤

##### 6.1 样品测定

6.1.1 显色：吸取 1.00mL 水样于 50mL 聚乙烯杯内，加入 4.0mL 姜黄素-草酸溶液，轻轻的旋动聚乙烯杯使之混合，在  $55 \pm 3^\circ\text{C}$  的水浴上蒸发至完全干后，继续在水浴上保留 15min，取出冷却。用 95% 乙醇将杯内固体物溶解，并用塑料棒擦洗杯壁，将溶液移入 25mL 容量瓶内，

用 95%乙醇稀释至标线。

6.1.2 测量：用 10mm 比色皿，在 540nm 波长处，以蒸馏水代替水样，以相同操作步骤进行的空白试验溶液为参比，测量吸光度。用乙醇稀释至标线后，在 1h 内进行测定。

## 6.2 校准曲线的绘制

分别吸取相当于每毫升含  $\text{HBO}_2$  0.005mg 的标准溶液 0、0.10、0.20、0.3、0.40、0.60、0.80、1.00mL 于 50mL 聚乙烯杯内，各加水至 1.0mL，以下按样品测定步骤进行显色和测量。

## 7 结果计算

$$c_{\text{硼}} (\text{HBO}_2, \text{mg/L}) = m \times 1000 / V$$

式中， $m$ ——由校准曲线查得的  $\text{HBO}_2$  量(mg)；

$V$ ——水样体积(mL)。

## 8 精密度和准确度

对含  $\text{HBO}_2$  1.00mg/L 的天然水样，经五个实验室分析，得室内相对标准偏差为 1.91%；室间相对标准偏差为 5.84%，相对误差为 0.12%；加标回收率为  $99.1 \pm 14.6\%$ 。

注意事项：

(1) 用本法测定硼时，应严格控制显色条件，姜黄素与硼结合形成玫瑰花青苷，需要在无水条件下进行，有水残存会使络合物颜色强度降低。显色时的蒸发条件，如蒸发速度和蒸发时的温度等因素都必须保持一致，否则重复性不良。蒸发至干后继续在同一温度下保持 15min，使脱水完全。蒸发和脱水时的常用温度是  $55 \pm 3^\circ\text{C}$ ，温度更高时，可能导致硼的损失。

(2) 硬质玻璃中常含有硼，试样的预处理和显色操作不能用玻璃器皿。所使用的玻璃器皿不应与试样溶液作长时间接触。用其他玻璃器皿时，应先进行全程序空白试验，用扣除空白的方法以消除玻璃器皿的影响。

(3) 配制试剂用的水均需用石英蒸馏器重蒸馏过的水或用去离子水。

(4) 蒸发皿从水浴上取下后，擦干皿外壁水迹，随即放入干燥器内，加乙醇定容，比色时再取出。蒸发皿不应长时间暴露在空气中，以免玫瑰花青苷因吸收空气中的水分而发生水解，使测定结果不准确。

(5) 显色测定中，最好不要中途停顿，否则会使结果不准确。比色过程中，由于乙醇的蒸发损失，使溶液的吸光度值发生改变，故测定应尽可能迅速。

## 9 参考文献

《水和废水监测分析方法》编委会编，水和废水监测分析方法（第三版），pp. 336~338，中国环境科学出版社，北京，1997。