

科學譯叢

微量元素的測定方法

A. П. 維諾格拉多夫主編

朱兆良 譯

楊景輝 校

內 容 提 要

本書為A. П. 維諾格拉多夫通訊院士主編，由蘇聯科學院維爾納德斯基地球化學與分析化學研究所集體編寫而成。書中敘述了七種土壤、植物及動物有機體中重要的微量元素的分析方法，這些方法都經過著者們的檢定認為是可靠的。這些方法都不需要特殊的或貴重的儀器設備，因而可以用於一般的試驗室中。在敘述分析步驟時，著者們都詳細地敘述了工作的細則以及應注意的地方，尤其對於試劑的精製方法敘述得很詳細，使分析工作者在此書的指導下可以順利地進行工作。

微量元素的測定方法

Методы Определения Микроэлементов

原 著 者 (蘇聯) 維諾格拉多夫
 (А. П. Виноградов)

翻 譯 者 朱 兆 良

校 訂 者 楊 景 輝

出 版 者 科 學 出 版 社

北 京 東 皇 城 根 甲 42 號

北京市書刊出版業營業許可証出字第061號

原 文
出 版 者 蘇 聯 科 學 院 出 版 社

印 刷 者 北 京 新 華 印 刷 廠

總 經 售 新 華 書 店

書 號 : 0339

1956年2月第 一 版

(譯) 242

1956年2月第一次印刷

(京)00001—3,270

開 本 : 787×1092 1/25

字 數 : 52,000

印 張 : 2 16/25

定 價 : (8)0.40 元

目 錄

緒論	A. П. 維諾格拉多夫(1)
土壤、植物及動物有机体中微量硼的測定	
.....	С. И. 辛娜科娃(6)
土壤、植物及動物有机体中微量碘的測定	
.....	М. А. 德拉戈米罗娃(16)
土壤、植物及動物有机体中微量錳的測定	
.....	А. К. 拉甫魯欣娜(25)
土壤、植物及動物有机体中微量銅的測定	
.....	Д. П. 馬柳加(29)
土壤、植物及動物有机体中微量鈷的測定	
.....	Д. П. 馬柳加(34)
土壤、植物及動物有机体中微量鋅的測定	
.....	Г. Г. 別尔格曼(38)
土壤、植物及動物有机体中微量鉬的測定	
.....	Х. Г. 維諾格拉多娃(53)

緒 論

A. П. 維諾格拉多夫

在現代，所有存在於土壤，水及有機體中非常微量的那些化學元素都被稱做微量元素。它們的含量一般在 10^{-3} 到 $10^{-12}\%$ 之間，其中包括所有已知元素中的很大一部分，例如：銅、鋅、碘、錳及許多其他元素。

這些微量元素中的某些元素，在有機體及土壤中的存在，在十八世紀末就已經知道了。但是，被用來測定有機體中微量元素的方法，還是存在缺點的；同時，由於所使用的試劑和器皿不夠純淨，研究的對象常被這些微量元素所“沾污”。因此，所獲得的關於有機體中各個微量元素存在的資料在科學領域中引起了懷疑。關於某一元素是否存在的爭論，有時延續達數十年之久。銅、砷、鉛等就曾出現過這種情況。甚至到今天，某些學者還認為，個別微量元素在有機體中的存在，是由其沾污的結果。

隨著某些化學元素（例如，在低等生物與其他生物的血液的呼吸色素中所發現的銅）生理作用的闡明，對於微量元素的測定方法也就加強了注意。於是便開始出現了更精確的測定微量元素的方法。這就使我們對於銅、鐵、鋅、砷、錳等元素是否確實經常存在於有機體組織及土壤中的各種懷疑得以消除。至於這些元素特殊的生理及生物化學的作用，直至上世紀末，才被闡明。例如，已被証實：碘的代謝的破壞導致人和動物的甲狀腺的發病，以及碘是以有機碘化物甲狀腺素（тироксин）的形式存在於動物甲狀腺中的。銅，不僅存在於低等生物的血色素血青朮（гемоцианин）中，而且也以其他色素血藍朮輔基（гемокуприн）的形式存在於高等動物的紅血球中，而銅代謝的破

坏可以引起動物的貧血症和其他疾病。錳常被發現於一系列的氧化酶中，等等。

因此，在前世紀初期就已揭明：動物及植物的礦質代謝不僅限於那些在有机体中大量存在的元素。

這裏，我們不能像在文献中那样去說明有机体中含有这些 或那些元素的原因。

現在可以確信：第一，那些容易形成气体和水溶性化合物的、在生物圈条件下很易移動的化学元素是構成有机体的主体；第二，所有其餘的化学元素(这些元素在生物圈条件下，常常形成难溶性的化合物)的含量均与其在生物圈亦即土壤中水溶性形态的存在成正相關。例如，土壤中鈦、鋅及其他元素的含量有時達百分之一以上，但它們在生物圈条件下不形成水溶性化合物，因而它們在有机体中的含量常不超过 $10^{-4}\%$ 。

許多其他化学元素如鋅、銅、碘等，虽然也產生易移動的水溶性化合物，但它們在土壤中的總量極微。

由於測定微量物質的新的物理及物理化学方法(光譜，極譜及純化学的微量方法)的出現，在最近 30—40 年內已經証實了还有許多微量元素：硼、鈣、鉻、鈷、鎳等也存在於有机体中。此外，藉助於更完善的新法已經可以測定所有这些元素在不同有机体中的含量量級。同時發現，鋅、鈷、鈣、硼及其他數十种微量元素起有巨大的生理作用。在这之中，还成功地分离出碳酸酐酶酵素(карбонангидраза)，碳酸酐酶是一种有机鋅化物。从動物的肝臟中分离出了参加血液代謝、具有一定結晶構造的有机鈷化合物。其後，在海鞘的血色素中進一步發現了鈣等。換句話說，已經查明：許多所謂有机体中的輔助物質即酶、維生素、激素等，常含有个别微量元素——重金屬、碘等。

關於有机体器官及組織中微量元素的存在，微量元素的生理作用及其在土壤中的分佈等問題，已經進行过成千上万的工作，其中有許多是專題研究。

我所關於化学元素在植物及動物中的含量的目錄卡中，屬於微

量元素的共計有幾十萬篇資料。

現在我們可以肯定：首先，所有的有机体，其組織及器官中都含有或多或少的所有已知和未知的穩定和不穩定的化学元素。

已經公認：好的收成以及家畜和人的健康是与这些微量元素代謝緊密地联系着的。因而在微量元素的生物化学方面，建立了新的研究領域。同時，也揭明了植物覆被、動物類羣与土壤之間在微量元素交換中的緊密联系。也許，以植物覆被、動物類羣与土壤之間的自然联系这个例子可以清楚地說明化学元素的原子對於有机体及环境的歷史共同性。

我們曾注意到所謂生物地球化学區域以及与之相關的地方性病的存在，这些地方性病在个别化学元素的含量不足或过多的區域（土壤或环境）內表現得特別明顯。茲將這類病症的例子列於下表中。

化学元素的不足或过多与其对有机体的有效性或無效性的闡明，化学生态学的建立，以及应用微量元素肥料的全部實踐，也都要求拟定完善的微量元素分析方法。

生物地球化学地方性病的例子

元 素 名 称	环境中元素含量不足及 与之相關的地方性病	环境中元素含量过多及 与之相關的地方性病	特殊的植物區系及 動物區系
Li	—	—	喜鹼性植物區系
Be	—	土壤中含鉍量高時的動 物得所謂鉍佝僂病	—
B	土壤中含硼量低於10-5 % 時植物罹病（例如， “甜菜心腐爛病”）	在硼鹽漬化荒漠中的植 物疾病	—
F	环境中含氟量很低 (5·10-5% 以下)時，人 及動物的牙齒罹病（骨 損）	飲用水中含氟量高於 5·10-5% 時，動物骨得 氟中毒及齒珐瑯質斑病	—
Na	—	植物的喜鹽現象（гало- фитизм）；習慣於一 定鹽漬度的有机体	鹽生植物

Mg	植物罹病症狀，葉子的大理石化變色 (мраморность) 及所謂失綠病。動物的草強直痙攣	—	—
Al	—	火山地區等明礬質湖中植物區系的改變	喜鋁性植物
Si	—	—	喜硅性植物及動物
P	骨疏鬆病及動物的其他骨病；牧草中含磷量不足 (低於 0.1%) 時，植物葉子邊緣發紫	—	—
S	研究不够	—	喜硫性植物區系
Cl		參閱 Na	
Ca	動物骨疏鬆病及其他疾病 (當牧草中含鈣量低於 0.1%)	—	喜鈣性植物區系
Mn	植物失綠病及其他疾病 (例如，所謂灰斑病等)	植物同樣罹病	—
Fe	植物失綠病。動物的各種貧血症	—	—
Co	土壤中含鈷量低於 2·10 ⁻⁶ % 時牲畜罹病 (各種不同名稱的已知貧血狀態)	—	—
Cu	含銅量低於 10 ⁻⁴ % 時動物發生與上述相同的特殊疾病；植物罹病，尤其是禾本科植物 (所謂“耕作病”)	—	—
Zn	植物罹病 (已知的所謂葉斑、銹斑等)	在氧化鋅質土壤上植物發生變異	喜鋅性植物區系
Se	—	土壤中含硒量超過 10 ⁻⁵ % 時動物得所謂“鰻病”；植物發生變異	—
Sr	—	土壤及水中含銣量高時，動物得“鰻狗僕病”	—
Mo	植物罹病，尤其是豆科等植物	土壤中含鉬量高時，牲畜得所謂易碎裂病	—
I	土壤中含碘量低於 10 ⁻⁵ % 時，動物罹地方性病的 (普通的) 甲狀腺腫	—	—

在全蘇微量元素會議的準備過程中，產生了出版本選集的意圖。我們非常敏銳地感覺到在這方面可供利用的指導書籍的缺乏，縱然是在對於目前是最廣泛的研究對象的有限的微量元素的範圍內也存在着同樣的情況。這裏，我們所指的首先是B、I、Mn、Co、Cu、Zn、Mo。

維爾納德斯基地球化學與分析化學研究所中積累了大量關於許多化學元素的微量測定的經驗。研究所的同事們以不同的方式擬定了測定土壤及有機體中微量元素的各種方法，並部分地予以發表。因此，提供了迅速編成這個選集的可能性。

選集中選擇了完全肯定了的，並已經過充分研究的方法，這些方法不僅應用於研究所內，而且還得到了很廣泛的傳播。

在利用微量元素的測定方法時，最重要的是遵守方法的各個重要的細則。因此，對方法的充分詳細的敘述給予了注意。

選集中所引用的方法，不需要任何複雜的特殊設備，而如果能夠仔細地履行所有的指示，則在任何化學實驗室裏都可進行。

在有可能利用光譜或極譜的地方，應力求藉助於它們進行定量的測定。這樣即可加快測定，尤其是大批的測定，但這種測定需要在專家們參與之下作很多的事先準備。例如，甚至光譜測定銅或鋅及其他元素的方法的選擇也應在大致熟悉它們以後再進行。

在利用下述方法時可以不用鉑器皿。但在每個情況下，應以不同的器皿來代替，關於這點在文章中均有指示。

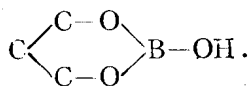
從劃一的觀點看來，在表示所得到的關於土壤、有機體，及其器官與組織中微量元素的數據時，最好把它們換算成新鮮重、乾重及灰分。數據以單位——每100克或千克中微克(克)數表示。在進行分析時應該特別注意試劑的純度，因此，精製試劑方法也在下面加以敘述。

可以預期：這些比較簡單的、可行的方法，將在我國促進微量元素的生物化學研究的擴大及深入。在研究各個有機體及土壤中微量元素的生物化學性質時，利用放射性示踪原子在今天已是完全可能的了。無疑地，這在微量元素生物化學的這個領域內將產生輝煌的結果。

土壤、植物及動物有机体中微量硼的測定

С. И. 辛娜科娃

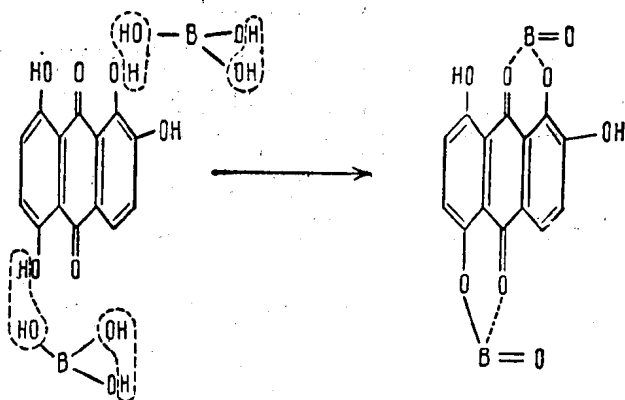
現在關於微量硼的測定方法有着丰富的文献。除对此目的不適用的重量法外,可以採用微量容量法,这种方法可以測出近 10^{-5} 克的硼。它的各种各样的变形都是基於硼酸能与多元醇 (многоатомный спирт) (甘露醇, 丙三醇等) 形成較强的、环狀構造的絡酸的能力



这些酸与硼酸不同,可以用鹼來滴定,因为这些酸的解离常數比硼酸的解离常數大 10,000 倍以上。应用微量容量方法時必須把溶液中的其他弱酸如:碳酸,硅酸及磷酸等除去,因为这些酸的解离常數非常接近於硼酸的解离常數,而在甘露醇或其他多元醇存在時它們也將同样可以用鹼來滴定。因此在用微量容量法測定土壤及有机体中硼時,必須預先用蒸餾的方法將硼以硼酸甲酯 (борнометиловый эфир) 的狀態分离出來。微量容量法得到了非常廣泛的应用,特別是在經我們^[1]和蔡特林 (Цейтлин)^[2]、格列包維奇 (Глебович)^[3] 詳細檢証之後。

測定微量硼的比色法也被廣泛推荐。拜尔川 (Bertrand) 与阿久郎 (Agulhon)^[4] 利用薑黃 (куркума) 与硼酸形成紅褐色的玫瑰花青苷 (rosocyanin)。但是这个方法在文献中受到了極大的批評,因为很多研究者証明,这个方法所得的結果是很不準確的。另一种比色法是基於 1, 2, 5, 8-四羥基蒽醌 (хинализарин) 溶液在濃硫酸中可与硼酸相互作用而改变其本身的紫色为藍色^[5]。反应進行時脫水

並形成环狀構造化合物：



四羟基蒽醌方法可以測出 1 微克的硼。在用四羟基蒽醌法測定硼時，硝酸鹽，重鉻酸鹽及其他氧化剂，以及有机物質皆有干擾作用。微量的氟，当 F:B 之比例不超过 1000 時，則無干擾作用。四羟基蒽醌法可以用於土壤、植物而尤其是動物中的硼的測定，後者的含硼量極少，約 $10^{-6}\%$ 左右。

在微量硼測定的其他方法中，應該指出根据由於硼酸甲酯而着綠色^[6]火焰的“色強”來測硼的定量方法，但是很多元素（鹼金屬、鹼土金屬、銅）對於此顏色有影響，因而應該從試液中將其除去。這種情形就使該法很少適用於土壤及有机体中硼的分析。

光譜方法也同样可以應用於微量硼的測定，但因其要求特殊的設備及完全不含硼的炭極，所以就阻碍其廣泛運用於實踐中。

因此，在考慮上述測定微量硼的方法時，應該認為，微量容量法及四羟基蒽醌比色法是最可靠的和最準確的方法，下面將詳細地敘述這些方法之應用於土壤、植物及動物等物料的分析。

硼的測定是基於用蒸餾的方法以硼酸甲酯的狀態分離出硼，用鹼液吸收，在鹼液中，硼酸甲酯被水解，同時也是基於硼酸結合成甘露硼酸絡酸（комплексная маннитоборная кислота）之後用微量容量法或四羟基蒽醌比色法來測定硼酸。

供試物質的製備

土壤 (1) 測定土壤中硼的總量時，取風乾土样品 2—3 克，与 5—6 倍量的碳酸鈉一起熔融。用 10—20 毫升水提取出熔融物，可以加濃硫酸數滴以使熔融物更好的溶解。溶液用鉑蒸發皿¹⁾在水浴鍋上蒸乾並將乾的殘渣移入蒸餾器中，用水數毫升洗滌蒸發皿，而將溶液注入同一蒸餾器中。然後開始用蒸餾方法从中將硼以硼酸甲酯狀態分離。

(2) 當測定硼化物的可溶部分時，稱取風乾土样品約 250 克，加蒸餾水 500 毫升，煮沸 30 分鐘。然後將溶液過濾，濾紙上的沉澱用水洗至無 Cl^- 反應。硼的可溶部分，也可以用稀酸提取，但是在這種情況下所得結果可能略有增高。

在濾液中加入 1 毫升 1N 氫氧化鈉溶液，用鉑蒸發皿在水浴鍋上蒸發至 2—3 毫升。將溶液傾入蒸餾器中，以水洗滌鉑蒸發皿，將洗液傾入同一蒸餾器中，這時，供試样品的溶液即可藉蒸餾的方法，將硼以硼酸甲酯狀態分離。

植物 當測定植物中的硼時，稱取風乾植物平均样品 20—25 克，以 10—15 毫升碳酸鈉溶液(含有 2 克 Na_2CO_3)潤濕之，在恆溫器中，在 105—120°C 條件下乾燥。然後將乾燥的样品置於鉄坩堝中混合並灰化之，開始時用微火加熱，而後，在蒙浮爐中用不超過 550°C 的溫度(暗紅色)灼燒，將所得到的灰分移入蒸餾器中，用熱水數毫升洗滌坩堝，並將洗液倒入同一蒸餾器中，然後開始用下述方法以硼酸甲酯狀態蒸餾硼。

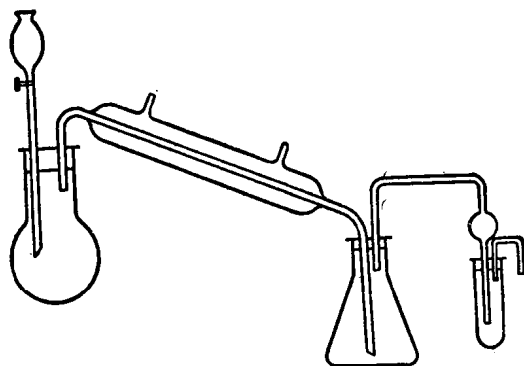
動物試料 當測定動物物質中的硼時，稱取样品 20—25 克用新製的 1:1 氫氧化鈉溶液潤濕之。在恆溫器中乾燥後，先在噴灯上用微火加熱，再在蒙浮爐中在約 550°C 下灰化。這時，如果燃燒進行很慢及有顯著未燃燒的炭塊，則先將灰分冷卻，然後加水 5—10 毫升，

1) 此處，可用鉄質及鍍質器皿代替。

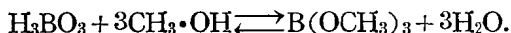
重新乾燥並燒灼至完全灰化。而後將灰分移入蒸餾器中，用水數毫升洗滌坩堝，將洗液倒入同一蒸餾器中，開始用下述方法以硼酸甲酯狀態蒸餾硼。

分析步驟

以硼酸甲酯狀態從製成的供試样品中將硼蒸餾出來的儀器，如下圖所示。



硼酸當與甲醇相作用時，按下述反應形成硼酸甲酯：



硼酸甲酯的沸點遠遠低於硼酸的沸點。這個情況使有可能將硼定量的蒸餾出來。為了加速酯化反應（этерификация），需要升高溫度及加入脫水物質（最好是用硫酸），因此，在加入 5 毫升濃硫酸後，先將水分全部蒸出，直至硫酸蒸汽出現，冷卻後，加甲醇 30 毫升，在沙浴上加熱，將所形成的硼酸甲酯蒸餾出來，而用接受器——50 毫升錐形瓶收集之。瓶中加入有 2 毫升 1N 氫氧化鈉或 10% 碳酸鉀溶液及一滴甲基紅。如圖所示，接受器與控制管相接，管中同樣也加入 1 毫升的上述溶液。蒸餾完結並冷卻後再加入甲醇 30 毫升，再次蒸餾硼酸甲酯。這樣重複蒸餾三次，同時將單獨滴定最後一次的蒸餾液以保證硼的完全蒸出。控制管中的溶液同樣也倒入接受器中，蒸餾除去甲醇，溶液用於微量容量法或四羥基蔥醌比色法的測硼。

一. 硼酸的微量容量法測定

當用微量容量法測定硼酸時，在蒸去甲醇的溶液中逐滴滴加鹽酸 (1:1)，至呈中性 (以甲基紅為指示劑)，然後多加 5% HCl 0.5 毫升。溶液用迴流冷凝管煮沸 5 分鐘以驅除碳酸。冷卻後將瓶與冷凝器拆離，迅速加塞，塞內裝有曹達石灰管和玻璃管，通過後者插入微量滴定管的尖端。先將多餘的鹽酸用 0.1N 氫氧化鋇滴定至橙色，而後加三滴酚紅，用微量滴定管中的 0.02N 氫氧化鋇溶液繼續滴定，每次加 0.01 毫升滴至得到相當於溶液 pH 7.6 的標準液的玫瑰紅色。這時，12% 的硼酸已經被中和。然後在溶液中加入甘露醇 1 克；這樣便形成了甘露硼酸，溶液在酚紅存在時變黃。將滴定管中滴定溶液調整至零位，而繼續滴定至重新出現相當於標準液的玫瑰紅色，再加甘露醇 0.5 克，再繼續滴定。這樣反覆進行滴定，直到加入甘露醇時溶液顏色保持不變為止。根據用硼砂標準溶液按上述方法標定過的約 0.02N 氫氧化鋇溶液的滴定校正數 (титр) 來計算硼量。1 毫升 0.02N Ba (OH)₂ 溶液相當於 0.22—0.25 毫克硼。pH=7.6 的緩衝混合劑可以用作滴定硼酸的比較顏色的標準。必須指出，溶液的滴定應該在室溫下進行，因為甘露硼酸絡酸的穩定性隨溫度的升高而降低。同樣也要注意，用於分析硼時所使用的試劑和器皿應該不含硼或至少也應檢驗其含硼量。最好用石英器皿操作，但是在沒有這種可能的地方，我們建議採用“Дружная горка”^{*} 玻璃，在這種情況下，應該用空白試驗校正硼量。

測定土壤全硼量及分析含硼量高的植物時，以採用微量容量法為佳。

試 劑

1. 0.02N 硼砂溶液 化學純粹的硼砂約在 65°C 下水重結晶

^{*} 列寧格勒附近市鎮中的一個玻璃廠，專製實驗室用玻璃儀器——譯者著。

兩次精製之，在裝有灼燒過的 NaBr 的乾燥器中乾燥至恆重。

2. 0.02N 氫氧化鋇溶液 溶解約 2.7 克氫氧化鋇及 10 克 BaCl₂ 於 1 升水中配製之。搖動溶液直至瓶底僅留下不溶的碳酸鋇為止。溶液放置過夜，然後用虹吸管將溶液導入燒瓶中，在水浴上將溶液煮沸二小時，同時向溶液中通入不含二氧化碳的空氣。冷卻後，將溶液虹吸到預先除去二氧化碳而與微量滴定管緊密連接的瓶中。瓶塞內也同樣插入裝有曹達石灰的氯化鈣管。

3. 0.1N 氫氧化鋇 溶液同樣不應含有碳酸。

4. 碳酸鈉

5. 1:1 及 5% 鹽酸

6. 0.2% 甲基紅酒精溶液

7. 0.1% 酚紅酒精溶液

8. 甘露醇不含硼

9. 甲醇

10. 緩衝溶液，pH=7.6 用 Na₂HPO₄·2H₂O 與檸檬酸以 18.73:1.27 比例混合製備之。為此溶解 1.42 克 Na₂HPO₄·2H₂O 於 50 毫升水中，並溶解 0.21 克檸檬酸於 10 毫升水中。取 24.97 毫升磷酸鈉溶液和 1.69 毫升檸檬酸溶液混合，並加入酚紅數滴。

二. 四羥基蔥醌比色測硼法

當用四羥基蔥醌比色法測硼時，蒸餾所形成的硼酸甲酯、收集於盛有 1 毫升 1.0% 碳酸鉀溶液及 1 滴 1% 甲基紅的接受器內。餾出液傾入鉛蒸發皿中，在水浴上蒸發至乾。乾的殘留物在由熱板上乾燥至停止膨脹，然後在蒙煇爐中在 600° 下燒灼一小時。將所得的殘留物溶於 2—3 毫升水中，溶液倒入 10 毫升量瓶中。蒸發皿用 1—3 毫升水洗滌 2 次，洗液也倒入量瓶內並稀釋至刻度。在比色測定時，取溶液 1 毫升傾入帶有玻璃磨塞的平底石英量筒中，其容量為 12—15 毫升，加 98.5% 硫酸 1 滴 (0.05 毫升) 以中和碳酸鈉，再準確地加入 9 毫升硫酸，並加以混合。冷卻後加入 0.5 毫升四羥基蔥醌溶液，

再重新將溶液混合 15 分鐘後與一系列標準溶液比色。

標準溶液的製備如下：用微量滴定管加不同體積的 D 溶液或 A 溶液於同樣的石英量筒中，準確地加水至 1 毫升。然後，加 98.5% 的硫酸 9 毫升，並加以混合，冷卻後，加 0.5 毫升四羥基萘醌溶液，重新加以混合。15 分鐘後，顯色完全，且其藍色的加深依硼量多寡而不同。標準溶液的顏色在避免水分及氧化劑的作用條件下，可以在兩星期的時間內保持穩定。為便利起見，可製備下列含硼量的兩組標準溶液：

第 一 組

標 準 液 號	硼量(微克數)	水量(毫升數)	溶 液 D 量 (毫升數)
1	—	1.0	—
2	0.2	0.8	0.2
3	0.4	0.6	0.4
4	0.6	0.4	0.6
5	0.8	0.2	0.8
6	1.0	—	1.0

第 二 組

標 準 液 號	硼量(微克數)	水量(毫升數)	溶 液 A 量 (毫升數)
7	1.5	0.85	0.15
8	2.0	0.80	0.20
9	2.5	0.75	0.25
10	3.0	0.70	0.30
11	3.5	0.65	0.35
12	4.0	0.60	0.40

比色也可以採用光电比色計。

所有試劑皆應檢驗其硼量。在有硼存在時，必須將試劑精製之。分析硼時所有的操作皆須在鉑質或石英質器皿中進行，尤其是在測定幾個微克左右的硼量的時候。只有在含硼量相當大的情況下(約

幾十微克), 方可利用“Дружная горка”玻璃, 但此時必須測定其含硼量的校正值, 而於計算分析結果時加以改正。無論試劑或玻璃, 其校正值不應超過測定硼量的 10%。

文獻中有人提出, 土壤中的硼也可直接用四羥基蒽醌比色法進行測定, 而不經預先蒸餾硼酸甲酯。在這種情況下建議取 0.5 克土壤與 3 克碳酸鈉在鉑坩堝中共同熔融, 以測定土壤中的全硼量。熔融物冷卻後用 50 毫升水溶出之, 滴加 4N 硫酸至熔融物分解及溶液達 pH 5.5—6.0 為止。總的體積不應超過 150 毫升。然後加入乙醇或甲醇至體積為 500 毫升, 仔細地混合溶液。這時, 大部分的硅酸及三氧化物沉澱下來, 而醇的加入也可促進所形成的硫酸鈉的大部分沉澱下來, 因此在溶液中留下了全部的硼及少量的鹽。在所得溶液中, 加入碳酸鈉至呈鹼性反應, 蒸發至不大的體積後倒入鉑蒸發皿。溶液蒸發至乾, 燒灼乾的殘留物以破壞有機質。冷卻後準確地加入 5 毫升約 0.36N 的硫酸溶解沉澱, 然後取此溶液 1 毫升放於石英量筒中, 加入的試劑及用量同前所述, 放置 15 分鐘後比色。

可溶性硼化物的含量同樣可以在迴流冷凝器中用水煮沸 5 分鐘提取後直接測定。過濾後將溶液調節至一定體積, 取其一半在鉑蒸發皿中加 5 滴 40% 碳酸鉀(0.1 克)或在磁蒸發皿中加 2 毫升氫氧化鈣蒸發至乾。然後燒灼殘留物以破壞硝酸鹽及有機質, 同樣將其準確地溶解於 5 毫升約 0.36N 硫酸中, 而取此溶液 1 毫升用四羥基蒽醌比色測定。

用四羥基蒽醌直接測硼的方法我們沒有進行過檢驗, 因此, 不能很有把握地推薦。但是檢驗這個方法是有意義的, 因為如果得到良好評價的話, 則究竟這個方法在實用上要比以硼酸甲酯的狀態蒸餾硼的方法簡單得多。

試 劑

1. 硼酸標準液 溶解 2.8578 克純硼酸於 1 升水中以製備之。此溶液 1 毫升含 0.5 毫克硼。

2. 溶液 A (每毫升含硼 0.01 毫克) 稀釋 20 毫升標準溶液至 1 升以製備之。

3. 溶液 D (每毫升中含硼 0.001 毫克) 將溶液 A 稀釋 10 倍製備之。

4. 甲醇 加純氧化鈣, 共同浸漬數日以精製和乾燥, 然後蒸餾。

5. 硫酸鉀(不含硼及鹵化物) 由二氧化碳飽和電解精製的氫氧化鉀或分解草酸鉀以獲得之。草酸鉀要用熱水重結晶四次精製之, 乾燥後置於鉛蒸發皿中, 在蒙煇爐內燒灼(在通風口下), 當溫度升高至 450°C 時, 即在此溫度下繼續燒灼 5—6 小時, 然後升高溫度至 $600\text{—}650^{\circ}\text{C}$ 再燒灼 3—4 小時。

6. 98.5% 硫酸(重量百分數)(80.4% SO_3) 用化學純粹硫酸與發煙硫酸混合而製備之。當製備 98.5% 硫酸時, 可將濃硫酸與少量 H_2O_2 (每升酸中加 1 毫升) 共沸。冷卻後取少量酸(2 毫升)於安瓿中, 用水稀釋以 1N 氫氧化鈉溶液滴定之。在另一份酸中加入足量的硫酸酐, 也同樣加入 H_2O_2 煮沸之, 再取一部分滴定, 然後按一定比例將二酸混合, 以得到 98.5% 的硫酸。這個比例由下式求得:

$$ax + b(100 - x) = 80.4\% \text{ SO}_3,$$

式中 a ——濃硫酸的強度, 以 SO_3 的百分數計算, 除以 100;

x ——所必須的濃硫酸量, 以克計;

b ——發煙硫酸的強度, 以 SO_3 之百分數計, 除以 100;

$100 - x$ ——所必須的發煙硫酸量, 以克計。

7. 0.01% 四羥基蒽醌 9 體積的 98.5% 硫酸與 1 體積的水混合, 以此酸 100 毫升溶解 1, 2, 5, 8-四羥基蒽醌 0.01 克以製備之。此溶液應貯存於由無硼玻璃製的瓶中, 並須保護其不受水分的作用。

8. 蒸餾水 在石英儀器中, 加 KMnO_4 及 NaOH 蒸餾兩次。