

快速分光光度法测定含硼 光学玻璃化学稳定性

段 惠 芬*

摘要: 本文详细叙述了用分光光度法测定光学玻璃侵蚀液中氧化硼的各种实验条件。介绍了所建立起来的快速分光光度法。此法采用了与国际玻璃委员会制定的方法完全不同的实验方案,在测试技术和测量精度上都优于 ICG 方法。本方法对研究和测量玻璃表面物理化学性质能提供重要数据。

一、前 言

对玻璃侵蚀液的组成进行分析,是定量的判断玻璃化学稳定性一个十分有效的方法。七十年代初,国际玻璃委员会 ICG 分会 A₂ 在九个国家学者研究工作的基础上,制定了玻璃与仪器玻璃侵蚀液中各种氧化物测定的方法,其中关于氧化硼的测定是采用胭脂红酸分光光度法^[1]。

在光学玻璃工业中,氧化硼是广泛应用的一种氧化物,有三分之二的光学玻璃含有氧化硼。由于氧化硼在玻璃结构中的特殊配位状态,对玻璃的化学性质产生十分重要的影响,为了评价含硼光学玻璃的化学稳定性,准确测定玻璃遭受侵蚀时被侵蚀的氧化硼数量是十分有意义的,它为判断硼在玻璃化学变化中所起的作用及玻璃的抗侵蚀能力,能提供准确定量的数据。

我们做了初步实验,试图把 ICG 测定氧化硼的方法应用到光学玻璃测试中。我们发现 ICG 方法有两个缺点:测量误差大和测量时间长。我们认为样品溶液在蒸发期间氧化硼的损失及残渣干燥的程度,是导致实验结果不准确的根本原因。为提高这一方法的测量精度,缩短实验周期,对推荐的方法必须进行改进。又鉴于光学玻璃品种繁多,化学组成复杂,玻璃中氧化硼含量变化很大,玻璃的抗侵蚀能力也各不相同,因此需要探讨适宜光学玻璃特点的实验条件。

本文详细研究了用分光光度法测定光学玻璃侵蚀液中氧化硼的各种实验条件,制定出快速分光光度法,讨论了测量方法的精度及在光学玻璃化学测试中的应用。

二、方法原理

光学玻璃在酸、水等介质侵蚀下,玻璃中的氧化硼被侵蚀进入溶液中。在浓硫酸中,硼以三价阳离子形式存在,它能与胭脂红酸生成紫色络合物,在 580~620nm 波长内有强烈吸收,根据比耳-朗伯定律可知:

* 参加本工作实验的尚有李绮绚、薛杰。

$$A = \log \frac{1}{T} = Kcb$$

式中 K 是比例常数，它与 λ 射光波长，物质的性质，溶液的温度有关。 c 是溶液的浓度， b 是液层厚度， A 是溶液吸光度。从上式可以看出，溶液的吸光度与溶液的浓度和厚度的乘积成正比。当液层厚度一定时，溶液的吸光度与溶液中硼的含量成正比，因此根据溶液吸光度值，可以求出侵蚀液中氧化硼的含量，并依此判断光学玻璃的抗侵蚀能力。

三、侵蚀液中氧化硼测定最佳条件的优选

1. 灵敏波长的选择

我们分别测定了胭脂红酸，硼与胭脂红酸络合物的吸收光谱曲线，见图1。曲线 A 是胭脂红酸溶液的吸收曲线， B 和 C 是络合物的吸收曲线。曲线表明，络合物的最大吸收在610nm波长，而此处正是胭脂红酸试剂吸收较小的地方，因此我们选择610nm做为光度测量的波长。在此波长下，我们测定了络合物的摩尔消光系数为 $6.5 \times 10^3 \text{cm}^{-1}(\text{mol/L})^{-1}$ ，桑德尔灵敏度为 $0.0017 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ，此法检出极限为 $8 \times 10^{-8} \text{mol}$ ，可见，在此波长下测定氧化硼其灵敏度是很高的。

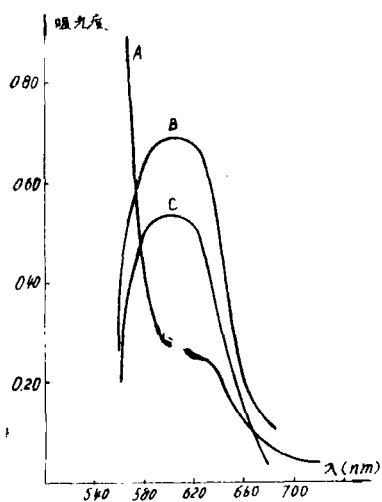


图1 胭脂红酸、硼与胭脂红酸络合物的吸收光谱曲线 氧化硼浓度 ($\mu\text{g}/25\text{ml}$)
A—0 B—70 C—50

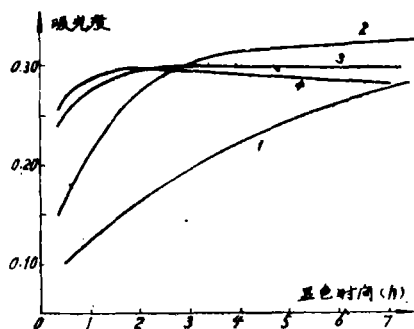


图2 溶液酸度对显色反应的影响 溶液中含水量1—0% 2—5% 3—8% 4—10%

2. 显色溶液酸度及显色速度

文献^[1]推荐的方法，络合反应是在浓硫酸介质中进行，所以在显色前溶液必须进行蒸发干燥，这一步骤带来的最大缺点是蒸发时氧化硼有损失，导致氧化硼测定值偏低，实验重复性不好。我们分别在浓硫酸及92%硫酸中显色，并进行比较，发现在浓硫酸中显色时，水溶液氧化硼吸光值降低10%，酸溶液氧化硼吸光值降低38%。为了最大限度减少氧化硼损失，蒸发时温度较低，因此蒸干需要较长时间，溶液也很容易被污染。为提高测量精度，缩短测试周期，必须避免溶液蒸发这一步骤。为此我们实验了溶液的酸度对显色反应的影响，以确定溶液直接显色的条件。实验结果如图2。曲线表明，在8%水存在下，溶液显色速度快，溶液

颜色很快达到稳定状态，并能在长时间内保持不变，我们认为这个酸度适宜光度测定，因此选择在92%硫酸溶液中显色。

图3是不同浓度的氧化硼溶液的显色速度曲线。根据实验结果，选择显色时间为3小时是合适的。此时溶液颜色已达到稳定状态，并能长时间保持不变，能满足光度测定的要求。

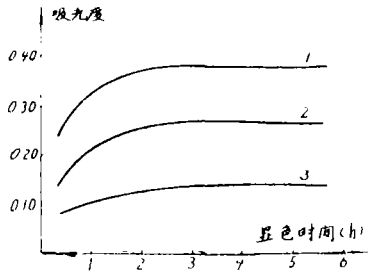


图3 络合物显色速度曲线 溶液中氧化硼含量 (μg/25ml) 1—30 2—20 3—10

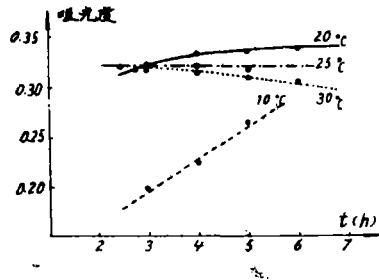


图4 温度对显色速度的影响

3. 显色温度

ICG推荐的方法没有严格限定显色温度，我们发现温度对显色速度的影响是明显的。从图4可以看出，当显色温度是25℃时，显色速度快，溶液颜色稳定性好，可以避免由于溶液颜色的变化而引起的测量误差，因此选择25℃做为显色温度。

4. 显色剂浓度

在光度法测量中，为保证络合反应完全，一般需要加入过量的显色剂，但并不意味着显色剂愈多愈好，尤其在测量波长下显色剂本身也有吸收，其浓度的增加必然使溶液空白值升高，从而影响方法的灵敏度。图5表明，胭脂红酸溶液浓度为0.07%是比较合适的，它能充分满足氧化硼全部络合的需要，如果再增加它的浓度，对络合反应贡献不大，反而会增大空白值，所以选择胭脂红酸溶液浓度为0.07%。

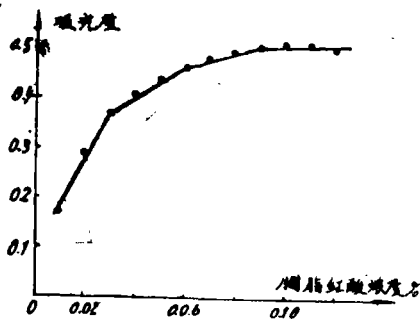


图5 显色剂浓度与溶液吸光度关系 (35μgB₂O₃)

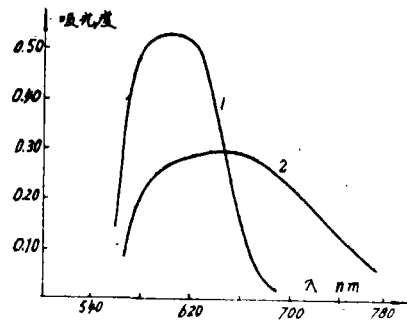


图6 络合物吸收光谱曲线的比较
1—硼的络合物 2—钛的络合物

5. 干扰元素

由于光学玻璃组成复杂，当玻璃表面受到侵蚀时，各种成份都以一定数量被侵蚀下来，所以溶液中共存元素比较多。R. A. Reed^[2]得出，Na₂O, K₂O, CaO, MgO, Al₂O₃, ZnO,

PbO, ZrO₂等20多种氧化物对络合反应没有干扰。我们实验了SiO₂, La₂O₃, BaO, TiO₂, Cl⁻, NO₃⁻, CH₃COO⁻的影响。实验结果表明, 在25ml显色液中, 存在8mgSiO₂, 80mgBaO, 10mgLa₂O₃, 50mgCl⁻, 10mgCH₃COO⁻均无干扰, 说明此方法选择性很高。

TiO₂能够与胭脂红酸形成紫色络合物, 在610nm有明显吸收, 对硼的测定有重要影响, 它将给出氧化硼不真实的数值。在我们实验的浓度范围内, 钛对硼的干扰成直线关系。0.1mg TiO₂使氧化硼表现值提高4μg, 见图6、7。但是氧化钛的干扰可以进行校正^[2], 而不影响氧化硼的测定。NO₃⁻可以使胭脂红酸脱色, 所以用此法测定硼时, 侵蚀介质应避免选择硝酸溶液。

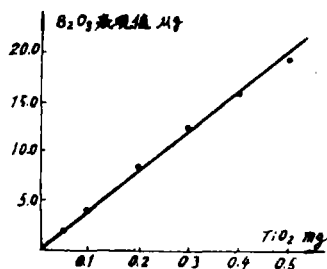


图7 氧化钛对氧化硼测定的影响

上述表明, 对于含有多种元素的侵蚀液, 可不需分离共存元素而直接测定硼, 省去了繁琐的分离步骤, 这一特点对组成复杂的光学玻璃的测试是非常有利的。

四、测量精度分析

根据上述条件实验, 我们制定出快速分光光度法, 选择了与ICG方法完全不同的测量条件, 采用快速粉末法^[3]制备玻璃侵蚀液, 并对五种类型光学玻璃进行了测量。

1. 为评价快速法的测量精度, 我们测定了在玻璃侵蚀液中标准样品氧化硼的回收率, 并与文献数据进行了比较, 实验结果见表1、2、3。实验数据表明, 本方法测量准确度和精密密度都优于ICG方法, 氧化硼回收率超过97%, 测量的标准偏差小于0.3, 变动系数小于3%。

表1 在光学玻璃水侵蚀液中氧化硼回收率

玻璃牌号	加入B ₂ O ₃ 量 (μg)	测量次数	发现B ₂ O ₃ 量 (μg)	SD	CV (%)	回收率 (%)
BaF ₃	10	6	10.18	0.15	1.5	101.8
	20	4	20.27	0.10	0.5	101.4
K ₂	10	3	9.99	0.05	0.5	99.9
	20	6	19.64	0.15	0.8	98.2
ZK ₆	10	6	9.94	0.09	0.9	99.4
	20	6	20.04	0.03	0.2	100.2
TF ₃	10	6	10.07	0.24	2.4	100.7

2. 我们选择五种不同类型的光学玻璃, 它们分别含有不同数量的氧化硼, 对酸、水侵蚀的抵抗能力也不同, 在表4

表 2 在光学玻璃酸 (0.01N HCl) 侵蚀液中氧化硼回收率

玻璃牌号	加入 B ₂ O ₃ 量 (μg)	测量次数	发现 B ₂ O ₃ 量 (μg)	SD	CV (%)	回收率 (%)
BaF ₃	10	6	9.93	0.24	2.4	99.3
	20	6	19.50	0.08	0.4	97.5
K ₉	10	6	9.96	0.08	0.8	99.6
	20	6	19.63	0.14	0.7	98.2
TF ₃	10	6	9.69	0.10	1.0	96.9
ZK ₉	10	6	9.96	0.09	0.9	99.6
QK ₂	10	6	10.02	0.14	1.4	100.2

表 3 两种方法氧化硼回收测定误差比较

测量方法	样 品	B ₂ O ₃ 平均值 (μg/ml)	SD	cv (%)	回收率 (%)
ICG	含有 10.15 μg/ml B ₂ O ₃ 的 6N HCl 溶液	9.48~10.98	0.10~0.41	1.0~4.1	93.4~108.2
快速光度法	含有 10 μg/ml B ₂ O ₃ 的玻璃侵蚀液	9.69~10.18	0.05~0.25	0.5~2.5	96.9~101.8

表 4 玻璃化学组成及化学稳定性级别

玻璃牌号	耐 潮	耐 酸	主要化学组成 (重量%)
TF ₃	A	3	B ₂ O ₃ 52, PbO 37, Al ₂ O ₃ 10
BaF ₃	A	3	SiO ₂ 46, B ₂ O ₃ 4, ZnO 14, K ₂ O 7, BaO 20
K ₉	A	1	SiO ₂ 68, B ₂ O ₃ 7, K ₂ O 16, BaO 6
ZK ₉	A	3	SiO ₂ 30, B ₂ O ₃ 20, BaO 48
QK ₂	A	3	SiO ₂ 71, B ₂ O ₃ 20, ZnO 2, K ₂ O 3, Na ₂ O 2

表 5 在玻璃酸 (0.01N HCl) 侵蚀液中氧化硼含量的测定结果

玻璃牌号	B ₂ O ₃ 测量平均值 (μg)	平均偏差	相对平均偏差 (%)	每毫升侵蚀液 B ₂ O ₃ 量 (μg/ml)
ZK ₉	31.50	0.30	0.9	315
TF ₃	20.91	0.50	2.4	209.1
QK ₂	15.55	0.20	1.3	311
BaF ₃	14.45	0.14	0.9	7.23
K ₉	3.29	0.14	4.3	1.65

表6 在玻璃水侵蚀液中氧化硼含量测定结果

玻璃牌号	B ₂ O ₃ 测量平均值(μg)	平均偏差	相对平均偏差 (%)	每毫升侵蚀液B ₂ O ₃ 量(μg/ml)
QK ₂	22.13	0.88	4.0	442.6
K ₉	1.53	0.07	4.6	0.77
BaF ₃	1.46	0.01	0.7	0.74
TF ₃	30.73	1.38	4.5	307.3
ZK ₉	25.34	0.60	2.4	12.67

表7 两种方法测量样品误差比较

测量方法	样品	B ₂ O ₃ 平均值(μg/ml)	SD	CV (%)
ICG	硼硅酸盐并玻璃的水侵蚀液	0.262	0.05	19.1
快速光度法	K ₉ 玻璃的水侵蚀液	0.77	0.10	6.5

注：我们选择测量误差最大的k9玻璃进行比较

列出它们的化学组成及化性级别，测量结果见表5、6、7。结果表明，本方法测量光学玻璃化学稳定性，其测量的平均偏差小于1.0，相对偏差小于5%，测量精度优于ICG方法，与化性测量中常用的粉末失重法、粉末滴定法相比，测量精度有很大提高。用本法测量光学玻璃化学稳定性，可以判断出同一级玻璃其化学性质上的差别，这点正是国标方法所欠缺之处。

五、结 论

本方法具有下列特点：

1. 适用范围广

本法对轻冕、冕、钡火石、镧火石等各类含硼光学玻璃及某些特殊光学玻璃都适用。

2. 迅速而准确

由于快速法取消了ICG方法中样品溶液蒸发、残渣酸溶等步骤，而直接进行显色，又采用快速粉末法制备侵蚀液，因而简化了测量步骤，缩短了实验周期，提高了测量精度。本方法测量样品的相对偏差不超过5%，优于ICG方法。

3. 选择性高

在高浓度的硫酸溶液中，熔制光学玻璃常用的各种氧化物，均不与胭脂红酸发生络合反应，所以不必分离侵蚀液中其它成份而直接测定，避免了繁琐的分离步骤，减少了误差来源，这对组成复杂的光学玻璃是特别适用的。

参 考 文 献

- [1] Sub Committee A2 of the International Commission on Glass, *Glass Technol.*, 1973, 14, No. 1.
- [2] R. A. Reed, *Analyst*, 1977, 102, 831.
- [3] 段惠芬, *光学材料*, 1980, No. 3, 51~58.

Expedite Spectrophotometric Method for Determining Chemical Stability of the Boron Contained Optical Glasses

Duan Huifen

Abstract

This paper represents in detail various conditions for determining boric oxide in leaching solution of optical glasses by the spectrophotometric method. An expedite spectrophotometric method developed in the institute is introduced. The experimental programme of this method is different from that of the International Commission on Glass (ICG). The technics and the accuracy of the measurement obtained are better than the method of ICG. This method can provide important data for the investigation and the measurement of physical chemistry properties of glass surface.