

硅钼蓝-紫外可见分光光度法测定 里松温泉水中硅的含量

陈秋娟¹, 谢微^{2*}, 韦师¹

(1. 贺州学院材料与环境工程学院, 广西贺州 542899;
2. 贺州学院食品科学与工程技术研究院, 广西贺州 542899)

摘要:采用硅钼蓝-紫外可见分光光度法测定里松温泉源头水中硅的质量浓度。实验结果表明:体系中硅钼蓝的 λ_{\max} = 814 nm, 硅质量浓度在 0~0.019 63 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内与吸光度具有良好的线性关系, 其线性方程为 $y = 0.2125 + 1.1972x$, 相关系数为 0.999 6, 回收率为 96.47%~105.0%, RSD 为 0.358%~1.191%。该方法操作简便、精密度好、准确率高, 可用于温泉水中硅质量浓度的测定。

关键词:硅钼蓝; 紫外可见分光光度法; 里松温泉水; 硅

中图分类号: O657.32

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)12-0210-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.12.051

Determination of silicon content in Lisong hot spring water by silicon molybdenum blue UV-visible spectrophotometry

CHEN Qiu-juan¹, XIE Wei^{2*}, WEI Shi¹

(1. College of Materials and Environmental Engineering, Hezhou University, Hezhou 542899, China;
2. The Research Institute of Food Science & Engineering Technology, Hezhou University, Hezhou 542899, China)

Abstract: The content of silicon in the source water of Lisong hot spring is detected by silicon molybdenum blue UV-visible spectrophotometry method. It is indicated by experimental results that λ_{\max} of silicon molybdenum blue in the system is 814 nm and the mass concentration of silicon within the scope of 0~0.019 63 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ has good linear relationship with absorbance. The linear equation is $y = 0.2125 + 1.1972x$ and the correlation coefficient is 0.999 6. The recovery rate is in the range of 96.47%~105.0% and the RSD is in the range of 0.358%~1.191%. This method is easy to operate and has high precision and accuracy, which can be used for the determination of silicon content in hot spring water.

Key words: silicon molybdenum blue; UV-visible spectrophotometry; Lisong hot spring water; silicon

温泉是典型的高温医疗热矿水, 温泉内含有碘、偏硅酸的辐硫化氢等特殊化学成分, 具有较高湿度或总矿化度, 对治疗心血管系统、关节、神经系统、皮肤及其他疾病具有良好的疗效, 具有较高的医学价值和医疗保健作用^[1]。

硅可维护血管的弹性, 对主动脉有软化作用, 可降低人类冠心病的发病率, 抑制肿瘤的发生。硅与粘多糖合成有关, 并与某些皮炎有关, 故与该泉其他成分一起可治疗皮肤病。温泉水的化学特征是温泉的最基本和最重要的性质之一, 对其研究将有助于更好地开发和利用温泉, 为研究温泉水的医疗作用提供科学依据^[1]。

贺州里松温泉位于贺州市里松镇东北部, 泉水流量为 350 m^3/h , 日总流量可达 8 400 m^3 , 含硫量为

0.49 mg/L , 温度高达 78 $^{\circ}\text{C}$, 是典型的高温医疗热矿水, 温泉内含有碘、偏硅酸等特殊化学成分, 与其他温泉相比, 具有较高总矿化度^[2]。

目前国内外采用滴定法^[3]、离子选择性电极分析法^[3]等测定温泉源头水矿物质的成分, 硅质量浓度的化学测定方法有重量法^[4]、氟硅酸钾容量法^[5], 但这些方法步骤复杂, 测定时间长, 成本价格昂贵; 硅钼蓝分光光度法是一种广泛应用于测定硅质量浓度的有效方法^[6-7], 该法简便、快速, 为温泉水中硅质量浓度的测定提供了一个很好的方法。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

贺州里松温泉水; 硅酸钠、钼酸铵、抗坏血酸、浓

收稿日期: 2017-06-26

基金项目: 广西高校中青年骨干教师基础能力提升项目(KY2016LX381); 广西高等教育本科教学改革工程项目(2017JGA310); 贺州学院硕士点建设支撑学科化学工程与技术建设项目

作者简介: 陈秋娟(1983-), 女, 硕士研究生, 讲师, 研究方向为天然产物提取、纯化与分析, 2002090099@163.com; 谢微(1984-), 女, 硕士研究生, 助理研究员, 研究方向为分析检测, 通讯联系人, 249201676@qq.com。

盐酸、无水乙醇,以上药品均为分析纯;实验用水为超纯水。

TU-1901 紫外-可见分光光度计;沃特浦 Water purifier[®]实验室专用超纯水机;pHS-2C pH 计。

1.2 温泉水试样处理

取 10 mL 里松温泉水,用超纯水稀释 10 倍,得到 100 mL 试液,储存于塑料瓶中备用。

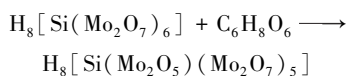
1.3 实验原理

硅酸盐与钼酸盐反应形成黄色的硅钼酸,再用抗坏血酸将硅钼酸还原成蓝色的硅钼蓝,且硅钼蓝具有最大吸收波长,故检测可用。

显色反应:



还原反应^[8]:



1.4 实验方法

用移液管依次加入适量的 Si(IV) 标准溶液、盐酸溶液、钼酸铵溶液、无水乙醇溶液于 25 mL 容量瓶中,摇匀,静置一段时间。再加入一定量的抗坏血酸溶液,用超纯水稀释至刻度,摇匀,静置一段时间后,以试剂空白为参比,用 1 cm×3 cm 比色皿在一定波长下测定其吸光度^[8]。

2 结果与讨论

2.1 条件试验

2.1.1 测量波长的选择

准确移取 1.0 mL 0.05 μg/mL Si(IV) 标准溶液,加入 25 mL 容量瓶中,依次加入 5 mL 1.0 mol/L 盐酸溶液、2 mL 0.5% 钼酸铵溶液、2 mL 无水乙醇,摇匀,静置 5 min,再加入 1 mL 2% 抗坏血酸溶液,用超纯水稀释至刻度,摇匀,静置 10 min 后,用 1 cm×3 cm 比色皿,以试剂空白为参比溶液,用紫外-可见分光光度计在波长 600~900 nm 范围之间扫描。硅钼蓝的工作曲线如图 1 所示。

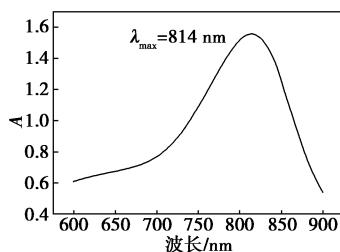


图 1 硅钼蓝吸收曲线

由图 1 可以看出,随着波长的增大硅钼蓝的吸光度也随之增大,在波长为 814 nm 时吸光度最大,因此,选择 814 nm 为实验测定波长。

2.1.2 体系中乙醇和丙酮的选择

硅钼酸有 α-硅钼酸和 β-硅钼酸 2 种形态,其中 β-硅钼酸吸光度及还原后产物的吸光度都要好于 α-硅钼酸。但 β-硅钼酸在溶液中不稳定,会转化为 α-硅钼酸。乙醇及丙酮能增加杂多酸的稳定性^[8]。

取 9 个 25 mL 容量瓶,依次各加入 0.1 mL 0.05 μg/mL Si(IV) 标准溶液、5 mL 1.0 mol/L 盐酸溶液、2 mL 0.5% 钼酸铵溶液,再分别加入 0.0、0.3、0.6、0.9、1.2、1.5、1.8、2.1、2.4 mL 乙醇(或丙酮)溶液,摇匀,静置 5 min,再各加入 1 mL 2% 抗坏血酸溶液,用超纯水稀释至刻度,摇匀。静置 10 min 后,用 1 cm×3 cm 比色皿,以试剂空白为参比溶液,在 814 nm 波长下测定各溶液的吸光度。以乙醇(丙酮)溶液体积 V 为横坐标,吸光度 A 为纵坐标,结果如图 2 所示。

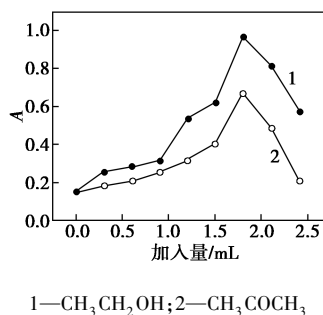


图 2 乙醇-丙酮影响体系吸光度曲线图

由图 2 可以看出,随着乙醇、丙酮加入量增加,吸光度也随之增大,但加入乙醇的体系中吸光度均大于加入丙酮的体系,说明添加乙醇比丙酮更可提高形成 β-硅钼酸的稳定性并使吸光度增大,且乙醇加入量为 1.8 mL 时吸光度最大且稳定,故选择乙醇做稳定剂且用量为 1.8 mL。

2.1.3 显色剂用量的选择

取 8 个 25 mL 容量瓶,用移液管分别加入 0.1 mL 0.05 μg/mL Si(IV) 标准溶液、5 mL 1.0 mol/L 盐酸溶液,再分别加入 0.0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0、12.0、14.0 mL 0.5% 钼酸铵溶液,摇匀,静置 5 min,再分别加入 1.8 mL 乙醇溶液、1 mL 2% 抗坏血酸溶液,用超纯水稀释至刻度,摇匀,静置 10 min。用 1 cm×3 cm 比色皿,以试剂空白为参比溶液,在

814 nm 波长下测定各溶液的吸光度,显色剂钼酸铵溶液用量对吸光度 A 的影响如图 3 所示。

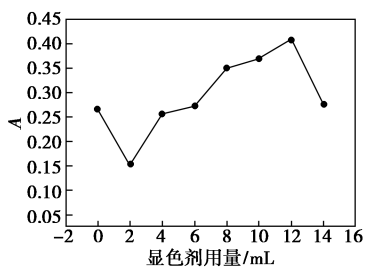


图 3 显色剂用量影响曲线

由图 3 可以看出,随着钼酸铵溶液加入量的增加,吸光度随之先减小后增大,当钼酸铵溶液加入量为 12 mL 时,吸光度最大,12 mL 后吸光度逐渐减小,因此,选择钼酸铵用量为 12 mL。

2.1.4 抗坏血酸用量的选择

取 9 个 25 mL 容量瓶,用移液管分别依次加入 0.1 mL 0.05 μg/mL Si (IV) 标准溶液、5 mL 1.0 mol/L 盐酸溶液、12 mL 0.5% 钼酸铵溶液和 1.8 mL 无水乙醇,摇匀,静置 5 min,再分别加入 0.0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0 mL 2% 抗坏血酸溶液,以超纯水稀释至刻度,摇匀,静置 10 min。用 1 cm×3 cm 比色皿,以试剂空白为参比,在 814 nm 波长下测定各溶液的吸光度。抗坏血酸溶液用量对吸光度 A 的影响如图 4 所示。

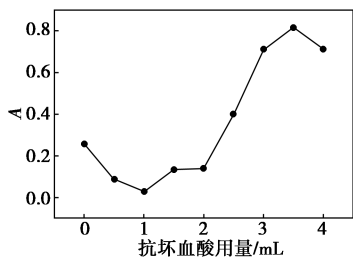


图 4 抗坏血酸用量影响曲线

由图 4 可以看出,随着抗坏血酸溶液加入量的增加,吸光度先减小后增大,当抗坏血酸溶液加入量在 3.0~4.0 mL 时,吸光度最大,4.0 mL 后吸光度逐渐减小,因此,选择抗坏血酸用量为 3.5 mL。

2.1.5 反应时间的影响

(1) 显色反应时间的影响

取 8 个 25 mL 容量瓶,用移液管分别依次加入 0.1 mL 0.05 μg/mL Si (IV) 标准溶液、5 mL 1.0 mol/L 盐酸溶液、12 mL 0.5% 钼酸铵溶液和 1.8 mL 无水乙醇,摇匀,分别静置 0、5、10、20、30、40、50、60 min,

再分别加入 3.5 mL 2% 抗坏血酸溶液,以超纯水稀释至刻度,摇匀,静置 10 min。用 1 cm×3 cm 比色皿,以试剂空白为参比,在 814 nm 波长下测定各溶液的吸光度。显色反应时间对吸光度的影响如图 5 所示。

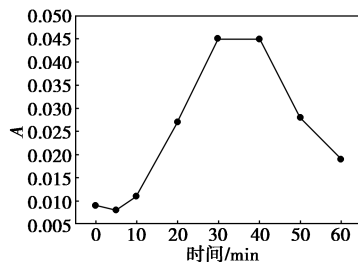


图 5 显色反应时间对吸光度的影响

由图 5 可以看出,吸光度随显色反应静置时间的延长逐渐增大,在 30~40 min 时吸光度取得最大值,40 min 后吸光度逐渐减小,因此,选择显色反应时间为 30 min。

(2) 还原反应时间的影响

取 8 个 25 mL 容量瓶,用移液管分别依次加入 0.1 mL 0.05 μg/mL Si (IV) 标准溶液、5 mL 1.0 mol/L 盐酸溶液、12 mL 0.5% 钼酸铵溶液和 1.8 mL 无水乙醇,摇匀,静置 30 min,加入 3.5 mL 2% 抗坏血酸溶液,以超纯水稀释至刻度,摇匀,分别静置 0、10、20、30、40、50、60、70 min。用 1 cm×3 cm 比色皿,以试剂空白为参比溶液,在 814 nm 波长下测定各溶液的吸光度。还原反应时间对吸光度的影响如图 6 所示。

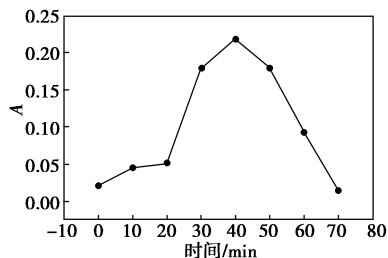


图 6 还原反应时间对吸光度的影响

由图 6 可以看出,吸光度随着还原反应静置时间的延长而逐渐增大,40 min 时吸光度达到最大,40 min 后吸光度减小,故选定还原反应时间为 40 min。

2.1.6 酸度的选择

取 9 个 25 mL 容量瓶,用移液管各加入 0.1 mL 0.05 μg/mL Si (IV) 标准溶液,再分别加入 0.0、

0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、4.0、5.0 mL 1 mol/L 盐酸溶液,分别加入 12.0 mL 0.5% 钼酸铵溶液摇匀,静置 30 min,再分别加入 3.5 mL 2% 抗坏血酸溶液,以超纯水稀释至刻度,摇匀,静置 40 min。用 1 cm×3 cm 比色皿,以试剂空白为参比溶液,在 814 nm 波长下测定各溶液的吸光度。同时,用 pH 计测量各溶液的 pH,测得体系 pH 分别为 5.29、3.40、2.46、2.06、1.66、1.45、1.28、1.24、1.12。pH 值对吸光度 A 的影响如图 7 所示。

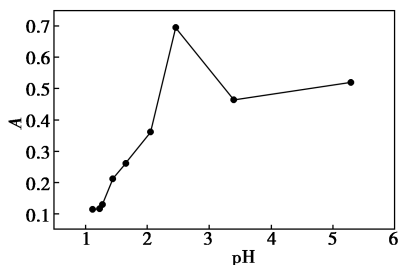


图 7 反应中酸度的影响

由图 7 可以看出,随着盐酸溶液加入量的增加,吸光度也随之增大,在 pH 为 2.46 时达到最大值,即盐酸溶液加入量为 1.0 mL 时,吸光度最大,因此,选择盐酸溶液的用量为 1.0 mL。

2.1.7 共存离子干扰实验

测定硅时钙、氯、镁的存在对体系的影响倍数为 750、500、32 倍,其影响倍数均大于 10 倍,故对测定结果无影响。磷、铁(II)、铁(III)、碘的存在对测定结果有影响,其影响倍数分别是 0.5、2、1.5 倍。但实验表明,加入草酸溶液后影响基本消除。移取 0.1 mL 硅杂质标准溶液,加入含磷离子溶液、铁(II)溶液、铁(III)溶液、碘离子溶液各 0.2 mL,测得其吸光度为 0.672,实际应为 0.218,在加入了草酸溶液后再测定其吸光度,为 0.221。通过对比说明,当加入草酸溶液后干扰离子基本不影响测定。

2.2 硅质量浓度的测定

2.2.1 标准曲线的制作

取 9 个 25 mL 容量瓶,各移取 0.1、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0 mL 0.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Si(IV) 标准溶液^[9],分别加入 1 mL 盐酸溶液、12 mL 0.5% 钼酸铵和 1.8 mL 无水乙醇溶液,摇匀,静置 30 min。再分别加入 3.5 mL 抗坏血酸溶液,定容至刻度,摇匀,静置 40 min。以试剂空白为参比溶液,于波长 814 nm 处测定各溶液的吸光度。以吸光度 A 为纵

坐标,标准溶液 Si(IV) 的质量浓度 C ($\mu\text{g}/\text{mL}$) 为横坐标绘制标准工作曲线,结果如图 8 所示。

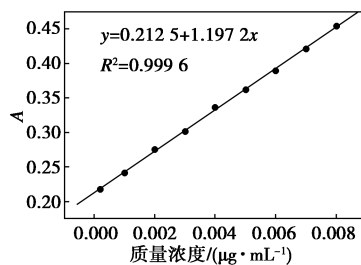


图 8 标准工作曲线

由图 8 可以看出,硅质量浓度在 0~0.019 63 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内与吸光度具有良好的线性关系,线性方程为 $y = 0.2125 + 1.1972x$,相关系数为 0.999 6。

2.2.2 试样中硅质量浓度的测定

准确吸取 0.1 mL 试液于 25 mL 容量瓶中,按标准曲线的制作步骤,加入各种试剂,测量吸光度。从标准曲线上查出和计算试液中硅质量浓度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)。测得吸光度 $A = 0.481$,计算得出里松温泉水中硅质量浓度为 22.43 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

2.3 回收率及精密度实验

2.3.1 回收率实验

平行移取 0.1 mL 试液后,在试液中分别加入 1、2、3 mL 的 0.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Si(IV) 标准溶液按本法进行检测,测得回收率如表 1 所示^[10]。

由表 1 可以看出,在样品中加入一定量 Si(IV) 标准溶液,测得加标回收率在 96.47%~105.0%,表明该方法具有回收率好的优点。

2.3.2 精密度实验

分别移取 0.1、0.2、0.3 mL 0.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Si(IV) 标准溶液于 25 mL 容量瓶中,按实验步骤分别做 6 组平行试验,结果如表 2 所示。

由表 2 可以看出,平行测定 6 个标准样品,测得 RSD 为 0.358%~1.191%,表明该方法具有较高的精密度。

表 1 回收率实验结果

试剂 编号	I			
	样品含量/ μg	加标量/ μg	测定值/ μg	回收率/%
1	0.2243	0.0500	0.2752	100.3
2	0.2243	0.0500	0.2802	102.2
3	0.2243	0.0500	0.2727	99.42
4	0.2243	0.0500	0.2778	101.3
5	0.2243	0.0500	0.2811	102.5
6	0.2243	0.0500	0.2694	98.20

续表

试剂 编号	II			
	样品含量/ μg	加标量/ μg	测定值/ μg	回收率/%
1	0.2243	0.1000	0.3262	100.6
2	0.2243	0.1000	0.3270	100.8
3	0.2243	0.1000	0.3404	105.0
4	0.2243	0.1000	0.3303	101.9
5	0.2243	0.1000	0.3128	96.47
6	0.2243	0.1000	0.3370	103.9

试剂 编号	III			
	样品含量/ μg	加标量/ μg	测定值/ μg	回收率/%
1	0.2243	0.1500	0.3687	98.52
2	0.2243	0.1500	0.3780	101.0
3	0.2243	0.1500	0.3638	97.19
4	0.2243	0.1500	0.3812	101.9
5	0.2243	0.1500	0.3696	98.74
6	0.2243	0.1500	0.3687	98.52

表 2 精密度实验结果

试样/ mL	编号						平均值	RSD/ %
	1	2	3	4	5	6		
0.1	0.485	0.481	0.479	0.483	0.475	0.483	0.481	0.358
0.2	0.751	0.746	0.749	0.756	0.752	0.746	0.750	0.385
0.3	1.009	1.017	1.019	1.021	1.025	1.017	1.018	1.191

3 结论

建立了硅钼蓝-紫外可见分光光度法反应体

系,在最佳条件下测定里松温泉水中硅的质量浓度。实验表明:体系中硅钼蓝的 $\lambda_{\text{max}} = 814 \text{ nm}$,硅的质量浓度在 $0 \sim 0.01963 \mu\text{g/mL}$ 范围内与吸光度具有良好的线性关系,线性方程为 $y = 0.2125 + 1.1972x$,相关系数为 0.9996。测得里松温泉水中硅的质量浓度为 $22.43 \mu\text{g/mL}$,回收率为 $96.47\% \sim 105.0\%$,RSD 为 $0.358\% \sim 1.191\%$ 。结果表明,该法具有精密度好、准确率高、简便、实用、快速等优点。

参考文献

[1] 胡清泉.富硒温泉水对增生性瘢痕成纤维细胞增殖的影响[D].江西:南昌大学,2012.

[2] 秦波.温泉旅游度假区的规划设计——以贺州里松温泉度假村为例[J].中国园艺文摘,2012,(7):73-76.

[3] 储召华,罗文桥,李文辉,等.粤东第一温泉中硫化氢、氯、硬度、碳酸氢根、碳酸根、氟的测定[J].广东化工,2004,(9/10):59-60.

[4] GB/T223—1997.钢铁及合金化学分析方法高锰酸脱水重量法测定硅含量[S].北京:中国标准出版社,2002.

[5] 周红红,曹中烈.硅铁中硅的测定[J].贵州地质,2000;62(17):60-63.

[6] 张文丽.硅铁中硅的快速分析[J].山东冶金,1997,19(3):47-48.

[7] 梁琼英,欧阳钢锋.硅含量测定方法的新进展[J].广州化工,2000,28:48-49.

[8] 张志红,何晓因,金俏,等.分光光度法测定 ZMS-5 分子筛催化剂中的硅[N].北京石油化工学院学报,2010,18(3):43-46.

[9] 曹国强,李新利,郑明星,等.硅钼酸盐光度法测定硅铁中硅的含量[J].化学分析计量,2006,15(1):45-46.

[10] 朱佳.钼兰光度法测定 Ni-Fe-Si-B 非晶中硅含量[J].金属材料,2011,18(3):5-8.■

朗盛宣布在中国兴建高性能塑料新生产厂

2017年11月23日,朗盛在上海发布会宣布其将投资约2000万欧元,在常州兴建一座高性能塑料工厂。这家复合型工厂将于2019年第二季度启动,生产Durethan和Pocan品牌的高科技塑料,用于汽车、电气和电子行业。该高性能塑料工厂的产能高达2.5万t/a。

朗盛董事会主席常牧天(Matthias Zachert)在上海的发布会上表示:“中国是世界上最大的汽车市场,也是电动汽车推广的先行者。我们希望扩大在这一重要区域的增长,巩固我们在高性能塑料领域的地位。”

据研究,2017年全球汽车销量将达到8500万辆,其中中国占据了1/4。预计2025年中国的汽车销量

将达到全球销量的1/3;而且中国的电气和电子行业也极具潜力。朗盛预计其未来在中国的年增长率可达9%。

目前朗盛高性能材料业务分布于全球以下地点:德国多尔马根(研发);德国克雷菲尔德-乌丁根(尼龙6聚合物、复合产品);德国乌曲谱(PBT聚合物、复合产品);德国布里隆(Tepex生产和开发);比利时安特卫普(尼龙6聚合物);中国无锡;印度吉哈加迪亚(复合产品);美国加斯托尼亚(复合产品);巴西费利斯港(复合产品)。常州新塑料工厂的建设将进一步扩大其全球高性能材料生产网络。(赖怡蓉)