

HZ-HJ-SZ-0147

水质—二氧化硅的测定—硅钼黄光度法

1 范围

本方法最低检出浓度为 0.4mg/L，测定上限为 25mg/L 二氧化硅。

测定最适宜浓度范围为 0.4~20mg/L。适用于天然水样分析，也可用于一般环境水样分析。

色度及浊度干扰测定，可以采用补偿法(不加钼酸铵的水样为参比)予以消除。

丹宁，大量的铁、硫化物和磷酸盐干扰测定，加入草酸能破坏磷钼酸，消除其干扰并降低丹宁的干扰。在测定条件下，加入草酸(3mg/mL)，样品中含铁 20mg/L；硫化物 10mg/L；磷酸盐 0.8mg/L；丹宁酸 30mg/L 以下时，不干扰测定。

样品贮存及试验过程中尽量少与玻璃器皿接触。用玻璃器皿时，应先进行全程序空白试验，用扣除空白的方法消除玻璃器皿的影响。

2 原理

在 pH 约 1.2 时，钼酸铵与硅酸反应，生成黄色可溶的硅钼杂多酸络合物 $[H_4Si(Mo_3O_{10})_4]$ ，在一定浓度范围内，其黄色与二氧化硅的浓度成正比，可于波长 410nm 处测定其吸光度并与硅校准曲线对照，或与永久性标准色阶进行目视比色对照，求得二氧化硅的浓度。

3 试剂

配制试剂用水应为蒸馏水。离子交换水可能含胶态的硅酸而影响测定，不宜使用。

3.1 1+1 盐酸溶液。

3.2 钼酸铵试剂：溶解 10g 钼酸铵 $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ 于水中(搅拌并微热)，稀释至 100mL。如有不溶物可过滤。用氨水调节至 pH7~8。

3.3 草酸溶液，75g/L：溶解 7.5g 草酸 $(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)$ 于水中，稀释至 100mL。

3.4 二氧化硅贮备液：称取高纯石英砂(二氧化硅)0.2500g 置于铂坩埚中，加入无水碳酸钠 4g，混匀。于高温炉中，在 1000℃熔融 1h。取出冷却后，放于塑料烧杯中用热水浸取，用水洗净坩埚与盖，移入 250mL 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。贮于聚乙烯瓶中，密封保存。此溶液每毫升含 1.00mg 二氧化硅(SiO_2)。

3.5 二氧化硅标准溶液：吸取 50.0mL 贮备溶液，稀释至 500mL。用聚乙烯瓶密封保存。此溶液每毫升含 0.10mg 二氧化硅。

3.6 永久性颜色溶液

3.6.1 铬酸钾溶液：溶解 630mg 铬酸钾(K_2CrO_4)于水中，稀释至 1 L。

3.6.2 硼砂溶液：溶解 10g 硼酸钠($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$)于水中，稀释至 1 L。

4 仪器

4.1 铂坩埚，30~50mL。

4.2 分光光度计。

5 试样制备

水样应保存在聚乙烯瓶中。不应使用玻璃容器，以避免玻璃瓶中的硅溶出而污染水样。对于碱性水，这种溶出的危险性更大。

6 操作步骤

6.1 校准曲线的绘制

取每毫升含 0.10mg 的二氧化硅标准溶液 0、0.50、1.00、3.00、5.00、7.00、10.00mL。分别移入 50mL 比色管中，加水稀释至标线，迅速顺次加入 1.0mL 1+1 盐酸溶液和 2.0mL 钼酸铵试剂。至少上下倒置 6 次，使之混合均匀，然后放置 5~10min。加入 2.0mL 草酸溶液，再充分混匀，从加入草酸溶液后的时间算，在 2~15min 内进行测量，波长采用 410nm，选用 10mm 比色皿，以水为参比，测量吸光度，并作空白校正，绘制校准曲线。

6.2 水样的测定

取适量清澈透明水样(必要时过滤)置 50mL 比色管中, 用与校准曲线绘制相同的步骤进行操作, 测量吸光度。

7 结果计算

$$c_{\text{二氧化硅}} (\text{SiO}_2, \text{mg/L}) = m \times 1000 / V$$

式中, m ——由校准曲线查得的二氧化硅量(mg);

V ——水样体积(mL)。

8 精密度和准确度

配制浓度为 12.5mg/L 的统一样品, 经 7 个实验室进行验证分析, 得室内相对标准偏差为 1.39%; 室间相对标准偏差为 4.24%; 相对误差为 -2.4%; 加标回收率为 $98.6 \pm 20.2\%$ 。

注意事项:

(1) 为防止污染, 水样及标准溶液, 各种试剂要保存在聚乙烯瓶中。各种试剂应不含硅杂质。

(2) 二氧化硅贮备液还可用于下法配制: 称取 4.730g 硅酸钠($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)溶于新煮沸放冷后的水中, 用 1000mL 容量瓶定容, 然后贮于聚乙烯瓶中, 并用标准分析法校核其准确浓度。

(3) 永久性人工标准颜色系列配制方法: 取铬酸钾溶液 0、1.00、2.00、4.00、5.00、7.50、10.00mL 分别移入 50mL 比色管中, 加入 25mL 硼砂溶液, 立即加水至标线后, 再加 5mL 水, 混匀。密封, 标明浓度。此颜色标准系列同按校准曲线操作后 55mL 中分别含有 0、0.10、0.20、0.40、0.50、0.75、1.00mg 二氧化硅标准系列进行对等比较。可用于目视比色。

(4) 计算公式中未作超过比色管标线以上容积的校正, 这是因为考虑到标准液与水样的处理完全相同, 可省去校正系数。若二者不完全一致, 即须对体积加以修正。

(5) 酸度直接影响钼黄显色, 酸度大时颜色变浅, 酸度小时色深。因此, 待测液的酸度应先中和, 且加入的钼酸铵和盐酸量一定要准确。

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. 341~342, 中国环境科学出版社, 北京, 1997。