

# 杂多酸极谱波测定海水中活性硅

陈立义 黄 诚

(吉首大学化学系, 湖南)

## 摘 要

本文提出了极谱法测定硅的新体系,  $\text{Sb(III)}-\text{Mo(VI)}-\text{NaCl}$ -乙醇体系。在此体系中  $\text{Si(IV)}$  与  $\text{Sb(III)}$  和  $\text{Mo(VI)}$  生成三元杂多酸。此杂多酸在滴汞电极上还原产生灵敏的极谱电流, 可直接用于测定海水、河水等天然水中微量活性硅。其峰电位为  $-0.30\text{V}$  (Vs. SCE), 测定下限为  $8 \times 10^{-8}\text{mol/l}$ 。研究表明, 此波属于杂多酸吸附波。

天然水中活性硅的测定, 目前多采用12-硅钼杂多酸分光光度法测定<sup>[1]</sup>。但因硅(IV)与钼(VI)生成的二元杂多酸有 $\alpha$ 与 $\beta$ 两种构型, 而 $\alpha$ 、 $\beta$ 两种构型的吸收光谱不同, 因此给分析带来不便。为了准确地测定, 必须对试液进行预处理<sup>[1]</sup>。应用生成12-硅钼杂多酸的脉冲极谱法测定硅已有报道<sup>[2]</sup>但由于分析条件较难控制, 手续冗长等原因, 在实际工

作中应用不多。因此, 寻求一种准确、灵敏、快速分析微量硅的新方法有着实际的意义。在研究的基础上, 本文提出了三元杂多酸极谱波测定微量硅的新体系。在此体系中, 硅(IV)、锑(III)和钼(VI)形成三元杂多酸, 此三元杂多酸在HCl介质中有三个波, 其峰电位分别为  $-0.30\text{V}$ 、 $-0.37\text{V}$  和  $-0.46\text{V}$  (Vs. SCE)。其中峰电位为  $-0.30$  是一尖锐的、线性关系好、灵敏度高、可供定量分析的新型极谱波。因此, 本法采用此波(见图1)。实验表明, 本法具有波形好、灵敏、准确、快速等特点。

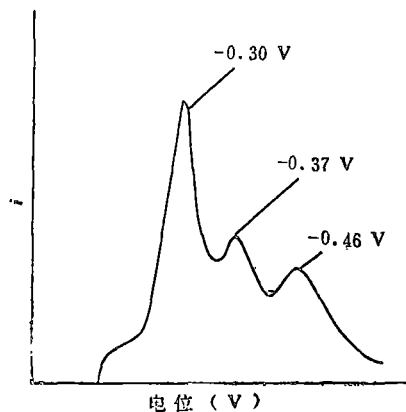


图1 硅、锑、钼三元杂多酸极谱波形

## 一、实 验

### 1. 仪 器

本文于1987年9月21日收到, 修改稿于1988年2月27日收到。

JP-1A型示波极谱仪, 三电极系统(成都仪器厂产)。

## 2. 试剂

盐酸: 1.0 mol/l和6.0 mol/l, 优质纯。

铋溶液:  $1 \times 10^{-3}$  mol/l, 称取分析纯的酒石酸铋钾 ( $\text{KSbOC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ) 0.334 g 溶于水, 定容至1000 ml。

钼酸铵溶液:  $5 \times 10^{-2}$  mol/l (以 $\text{MoO}_4^{2-}$ 计), 称取分析纯的钼酸铵 8.83 g 溶于水中, 定容至1000 ml。

氯化钠溶液: 20%, 优质纯。

混合底液: 称取分析纯酒石酸铋钾1.0 g 溶于约100 ml水中; 称取13.5 g 分析纯钼酸铵溶于约200 ml的水中, 然后合并上述两溶液, 再加入浓盐酸 8.3 ml, 定容至 1000 ml。

硅标准溶液: 称取在105℃下烘干的优质纯 $\text{SiO}_2$  0.1202 g 于铂坩锅中, 加入优质纯的无水 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  2 g, 用塑料棒搅匀, 表面再覆盖一层(约1 g)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 放入马弗炉中升温至900℃保持30分钟。取出提取于聚乙烯烧杯中, 稀至1000 ml, 保存于聚乙烯瓶中。此溶液每毫升含2.000  $\mu\text{mol}$ 的硅; 将此溶液稀释10倍, 得每毫升含0.2000  $\mu\text{mol}$ 硅的标准溶液。

上述各种溶液均放入聚乙烯瓶中保存。所用的水均为2次离子交换水, 并盛放在聚乙烯瓶中保存。

## 3. 试样分析步骤

分取经0.45  $\mu\text{m}$ 有机膜过滤的水样2.00 ml于50 ml聚乙烯烧杯中, 分别加入混合底液 1.0 ml, 95%乙醇3 ml, 用2次离子交换水稀释约30 ml, 摇匀。然后加入6 mol/l的HCl 4ml, 定容至50 ml并摇匀。使用JP-1A型示波极谱仪, 采用三电极系统于-0.20 V原点电位作极谱图。用标准加入法或标准曲线法计算分析结果, 并同时平行做空白实验。

# 二、结果与讨论

## 1. 酸度对峰电流的影响

本法测定硅是基于形成三元杂多酸。实验表明, 形成 $\text{Si(IV)}-\text{Sb(III)}-\text{Mo(VI)}$ 三元杂多酸的合适酸度是pH 2—4。在此酸度下, 若有适量有机溶剂如乙醇存在, 其反应可在瞬间完成。反应速度快是三元杂多酸的优点之一。要使三元杂多酸在电极上还原产生极谱电流, 必须提高酸度。实验(见图2)表明, 酸度以0.4 mol/l为宜。也就是说, 调节酸度包括两个步骤, 一是生成三元杂多酸, 二是杂多酸在电极上还原。本实验以及下述实验, 硅的浓度均为8  $\mu\text{mol/l}$ 。

## 2. 铋(III)对峰电流的影响

在没有铋(III)存在时, 硅(IV)与钼(VI)生成12-硅钼杂多酸, 在0.4 mol/l酸度下也会产生极谱波。但其波形不好, 灵敏度低。适量铋(III)的存在就生成 $\text{Si(IV)}-\text{Sb(III)}-\text{Mo(VI)}$ 三元杂多酸, 其灵敏度可提高一个数量级, 且波形好, 选择性高。实验(见图3)表明, 铋(III)的浓度保持在 $2 \times 10^{-5}$ — $1 \times 10^{-4}$  mol/l为佳。

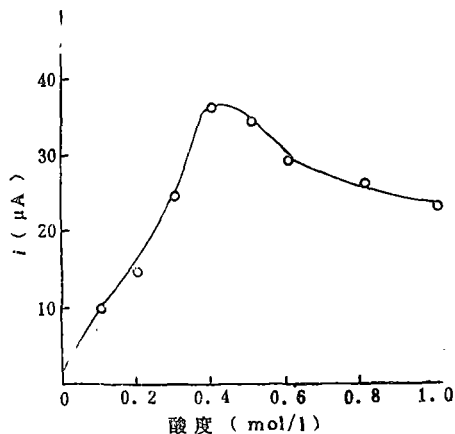


图2 酸度对峰电流的影响

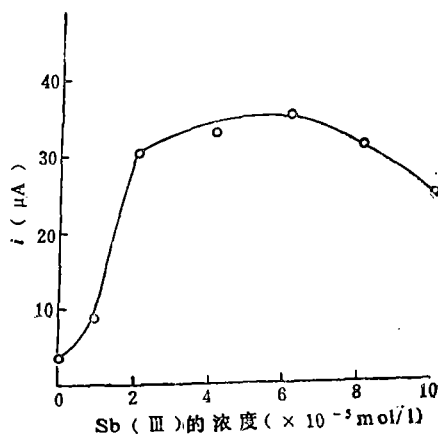


图3 锑浓度对峰电流的影响

### 3. 钼酸铵浓度对峰电流的影响

要使硅(IV)形成杂多酸,钼酸铵必须过量。实验(见图4)表明,钼酸铵(以 $\text{MoO}_4^{2-}$ 计)的浓度在 $3 \times 10^{-3}$ — $1 \times 10^{-2}$  mol/l为合适。

### 4. 氯离子对峰电流的影响

氯离子对测定的影响见图5。图5表明,适量的氯离子存在,可以提高测定的灵敏度,这对海水中微量硅的分析无疑是有益的。

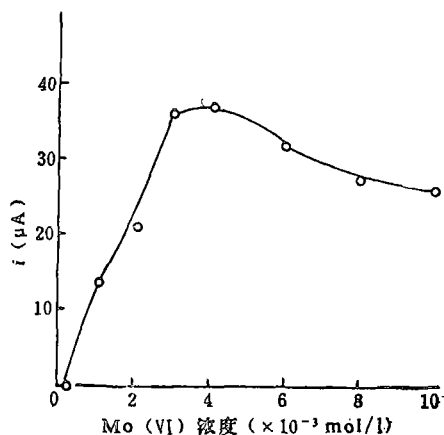


图4 钼酸铵浓度对峰电流的影响

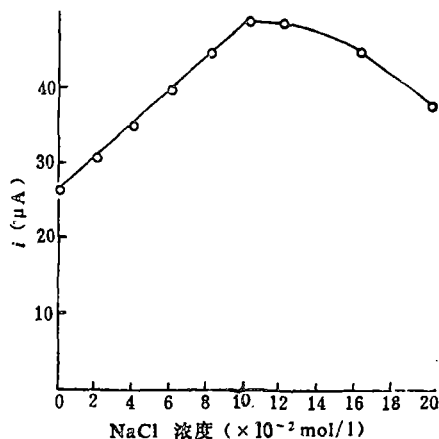


图5 氯离子对峰电流的影响

### 5. 有机溶剂的作用

含钼的杂多酸多数易溶于含氧的有机溶剂。对丙醇、丁醇、乙醇等有机溶剂进行实验表明,对于本实验而言,加入适量的乙醇为最佳,其量按体积比加入6%为宜。加入乙醇的作用是促进三元多酸的形与使极谱波保持稳定。综上所述,测定硅的最佳体系是0.4 mol/l的HCl— $6 \times 10^{-5}$  mol/l的锑(III)— $3 \times 10^{-3}$  mol/l的钼(VI)—0.1 mol/l的 $\text{Cl}^-$ —6%的乙醇。混合底液中的锑(III)与钼(VI)就是按此比例配制而成。

### 6. 温度对峰电流的影响

实验(见图6)表明,在10°C之前,温度对峰电流无甚影响;若超过10°C,随着温度升高,峰电流出现下降的趋势,即出现负的温度系数。

### 7. 硅的浓度与峰电流的线性关系

实验表明,硅的浓度在10  $\mu\text{mol/l}$ 以内,其浓度与峰电流成线性关系(见图7)。

### 8. 共存离子的影响

当硅的浓度为8  $\mu\text{mol/l}$ 时,钨50倍,钒(V)100倍,铁(II、III)100倍,铜(II)20倍,铅(II)20倍,砷(V)20倍和 $\text{NO}_3^-$ 50倍对测定无影响;超过此量,上述离子的

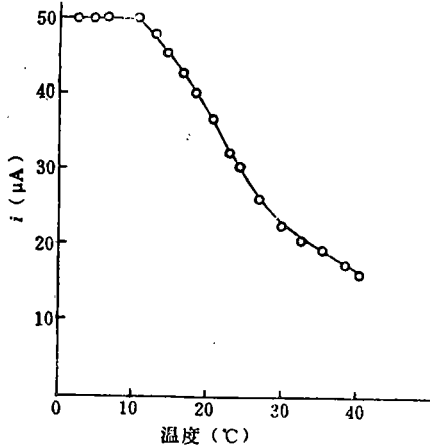


图6 温度对峰电流的影响

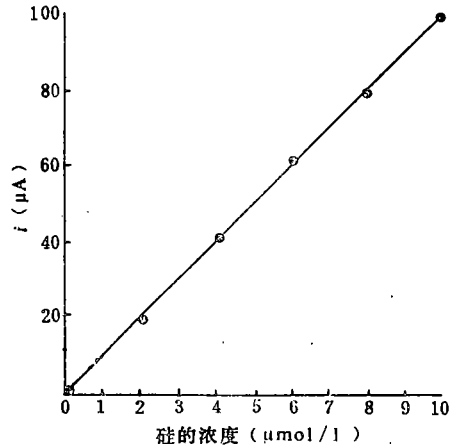


图7 硅浓度与峰电流的关系

存在有正的误差产生。

$\text{Cr}$  (III、VI) 100倍,  $\text{P}$  (V) 10倍和  $\text{I}^-$  10倍对测定无干扰。上述离子超过此量则产生负的误差。其他常见离子对测定均无干扰。由于海水中上述所提到的各离子的浓度均比硅的浓度低,故对硅的测定均无影响。因此,本法对测定海水中的硅具有良好的选择性。

### 9. 分析结果

海水中活性硅的分析结果列于表1。

表1 硅的分析结果( $\mu\text{mol/l}$ )

试 样	近海1	近海2	近海3	近海4
本法分析结果	43.0	40.0	50.1	56.6
硅钼黄法分析结果	40.7	41.8	50.9	56.0
相对偏差(%)	+5.6	-4.3	-1.6	+0.1

### 10. 波的吸附性研究

电毛细管曲线实验(见图8)表明,在峰电位附近,曲线下凹,这显示出吸附波的特征。由上述实验以及出现负的温度系数(见图6)证明,本极谱波是属于杂多酸度吸附波。

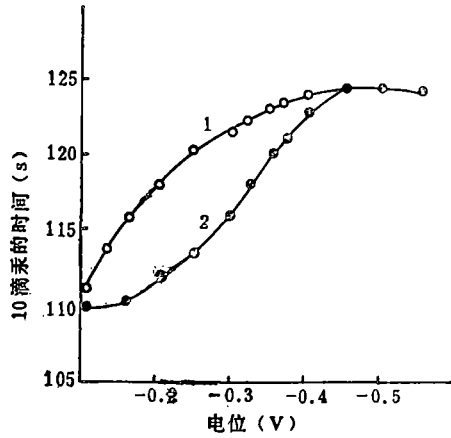


图8 电毛细管曲线

1——无硅；2——硅(IV)浓度为40 μmol/l

### 11. 硅、锑、钼三元杂多酸的组成

用有机溶剂萃取三元杂多酸，然后用经典的方法分别测定硅、锑、钼之间的摩尔比为  $\text{Si}:\text{Sb}:\text{Mo}=2:3:24$ 。这与磷、锑、钼的三元杂多酸的摩尔比相同<sup>[4]</sup>。

厦门大学环境科学研究所的杨孙楷教授对本文的研究工作给予了热情的指导和帮助，作者深表谢意。

### 参 考 文 献

- [1] American Public Health Association, American Water Works Association and Water Pollution Control Federation, *Standard Methode for The Examination of Water and Wastewater*, Thirteenth edition, 151B, 151C, 1977.
- [2] 黄华森、高元敏, 脉冲极谱测定微量硅, *分析化学*, 10 (1982), 1: 39.
- [3] 汪尔康等, 示只极谱及其应用, 四川技术出版社, 1984, 191—193.
- [4] 陈立义, 极谱杂多酸吸附波测定海水中活性磷, *海洋学报*, 9(1987), 2: 195—198.