

海洋沉积物中总硅的分光光度法测定

徐立 洪华生

(厦门大学海洋系, 361005)

收稿日期 1989年11月8日

关键词 海洋沉积物, 硅, 分光光度法

提要 本文采用聚四氟乙烯高压罐消化海洋沉积物。这种密闭的消化体系避免了硅的挥发损失和玷污, 能达到对高含量硅沉积物的完全消化, 并且消除了氢氟酸的干扰; 采用分光光度法测定总硅, 简化了操作步骤, 加快了测定速度。本法的精密度为 0.8%, 回收率为 99—101%, 测定水系沉积物标准样品的结果与推荐值的相对偏差小于 0.5%。本法已应用于台湾海峡沉积物总硅的测定, 获得满意的结果。

由于氢氟酸能阻止硅钼酸的形成, 至今未见酸溶解沉积物后直接用分光光度法测定硅的报道。本文采用的消化方法氢氟酸用量少, 少量剩余的氢氟酸的干扰可用硼酸消除。由于使用密闭性好的聚四氟乙烯高压罐来消化沉积物样品而避免了硅的挥发损失或玷污, 在较低的温度下就能达到完全消化, 具有简便、精密度高和回收率好的特点。

I. 实验部分

I.1. 试剂和仪器

I.1.1. 硅标准储备液 称取经高温灼烧冷却后的特纯二氧化硅 0.7511g 于铂坩埚中, 加 4g 一级无水碳酸钠, 混匀, 于 960—1000℃ 下灼烧 30min, 冷却后用热蒸馏水充分溶解, 加 0.5g 一级氢氧化钠, 溶解后转移入 500mL 容量瓶中, 用水稀释到刻度, 摇匀。每毫升溶液含 25.00 μ g 原子硅, 使用时适当稀释。

I.1.2. 10% 钼酸铵溶液 50g 分析纯钼酸铵溶于 500mL 水中;

I.1.3. 1:4 硫酸 50mL 分析纯浓硫酸加到 200mL 水中, 混匀;

I.1.4. 混合试剂 1:4 硫酸与 10% 钼酸铵

溶液以 1:2 的比例混合;

I.1.5. MGR-1 型聚四氟乙烯高压消化罐;

I.1.6. 7520C 型紫外-可见分光光度计。

本研究所用的水均为石英蒸馏器亚沸水。

I.2. 分析方法

I.2.1. 样品的处理 沉积物样品在 105℃ 下烘干, 用玛瑙钵磨细后过 100 目尼龙筛, 置于干燥器中备用;

I.2.2. 样品的消化 称取约 30mg (准确至 0.01mg) 沉积物样品, 加入 1mL 一级氢氟酸、1mL 分析纯硝酸和 0.5mL 分析纯高氯酸, 湿润、摇匀后密闭, 置于烘箱中, 恒温在 130℃ 下 3h, 冷却后转移到 100mL 塑料容量瓶中定容。同时做两份试剂空白。

I.2.3. 测定 取定容后的溶液 1mL 于 80mL 聚乙烯瓶中, 加入 24mL 水和 1mL 饱和硼酸溶液(一级, 30℃), 再加入 1.5mL 混合试剂, 摇匀, 显色 6min (30℃) 后在波长 400nm 处测定吸光度。

I.2.4. 标准曲线 配成含硅 0, 40, 80, 120, 160 和 200 μ mol/L 的溶液 6 份, 每份 25mL, 各加 1mL 饱和硼酸溶液和 1.5mL 混合试剂, 显色后测吸光度。

II. 结果和讨论

II.1. 消化温度和时间的影响

消化温度低时沉积物不能被酸溶解, 温度太高可能引起硅的损失, 所以溶样时必须控制适当的温度和时间。本实验采用 1:1:0.5 的 HF-HNO₃-HClO₄ 混合酸溶解沉积物样品, 温度和时间对测定结果的影响见图 1a, b。混合酸在 130℃ 时就能完全溶解沉积物, 温度太高可导致硅的消失。消化时间的试验表明, 在 130℃ 下经 2h 沉积物完全溶解。因此保证足够长的消化时间是必要的, 否则将造成样品消化不完全, 使结果偏低。

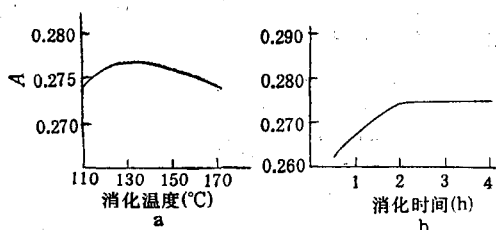


图 1 消化温度(消化时间为 3h)及消化时间(消化温度为 130℃)对测定结果的影响

Fig. 1 Effect of digestion temperature (digestion time 3h) and digestion time (digestion temperature 130℃) on the decomposition of sediment

II.2. 消化液组成和用量的影响

试验了消化液组成和用量对测定结果的影响, 见表 1。1:1:0.5 的 HF-HNO₃-HClO₄ 混

表 1 消化液组成和用量对测定结果的影响*

Tab. 1 Effect of composition and amount of acids on the decomposition of sediment

样品号	酸				
	体积 (mL)				
	HF	HClO ₄	HNO ₃	H ₂ SO ₄	SiO ₂ (%)
1	0.20	0.10	0.20	0.00	78.8
2	0.50	0.25	0.50	0.00	84.6
3	1.00	0.50	1.00	0.00	84.6
4	0.50	0.00	0.00	0.00	75.4
5	1.00	0.00	0.00	0.00	82.5
6	2.00	0.00	0.00	0.00	83.7
7	3.00	0.00	0.00	0.00	83.8
8	1.00	0.50	0.00	0.00	83.8
9	1.00	0.00	1.00	0.00	83.4
10	1.00	0.00	0.00	0.50	8.17

* 消化温度 130℃, 时间 3 h, 试样量 30.0 mg, 样品中 SiO₂ 含量 (84.6±0.6)%, n = 4。

合酸的效果最好, 混合酸的总体积 1.25 mL 即可溶解 30mg 沉积物, 最后采用的总体积为 2.5 mL。单独用氢氟酸消化时效果没有混合三酸好。采用 HF-HClO₄, HF-HNO₃ 或 HF-H₂SO₄ 等二元混合酸也未能完全溶解沉积物。

II.3. 钼酸铵用量对显色的影响

在比色管中加入一定量的硅标准, 0.50 mL 1:4 H₂SO₄ 分别加入 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 5.00 和 10.0 mL 10% 钼酸铵溶液, 用水稀释至 25 mL 刻度, 6min 后在波长 400 nm 处测吸光度 A, 见图 2a。10% 钼酸铵用量在 1.00 mL 与

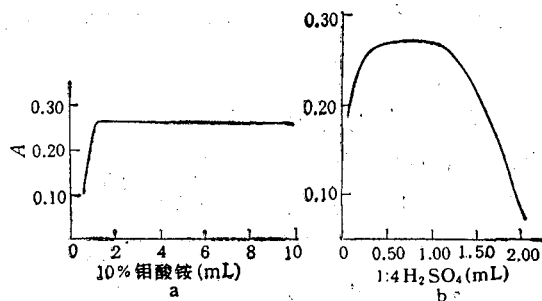


图 2 钼酸铵及 1:4 H₂SO₄ 用量对显色反应的影响

Fig. 2 Effect of acidity on the formation of molybdosilicic acid 1:4 H₂SO₄

10.0mL 范围时,对显色反应几乎无影响。

II.4. 酸度对显色反应的影响

称取一定量的硅标准溶液,加入0.10,0.20,0.40,0.60,0.80,1.00,1.20,1.50和2.00mL 1:4 H_2SO_4 ,再加入1.00mL 10% 钼酸铵溶液,定容到25mL,显色后测吸光度,结果见图2b。1:4 H_2SO_4 的用量为0.40—1.20 mL 时吸光度

达到最大值,最后取用0.50mL。

II.5. 显色时间和 β -硅钼酸的稳定性

在30°C 时,显色后吸光度 A 随时间的变化列于表2。显色反应进行6min 后 A 达到最大值,在随后的20min 内保持稳定,然后逐渐下降,这是由于产生的 β -硅钼酸在热力学上不稳定,会向吸光度较小的 α -硅钼酸转化所成

表2 吸光度 A 随反应时间的变化

Tab. 2 Variation of absorbance as a function of reaction time

显色时间 (min)	1.25	2.0	3.0	6.0	9.0	15	25	40	60
A	0.230	0.275	0.291	0.298	0.298	0.298	0.296	0.293	0.291

的。

II.6. 干扰试验

氢氟酸会阻碍硅钼酸的形成,它对发色的影响见图3。氢氟酸加入量大于0.010mL 时,会明显阻止硅钼酸的形成。这种干扰可以用硼酸消除,见表3。对于0.030mL 氢氟酸的干扰,加入1mL 饱和硼酸溶液(30°C)即可消除。

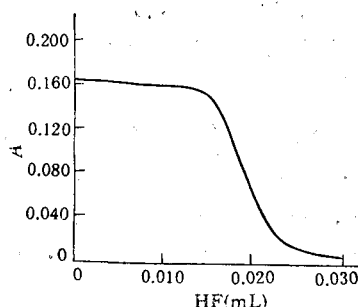


图3 氢氟酸对硅钼酸形成的影响

Fig. 3 Effect of HF on the formation of HF

其他元素 Al, B, Ca 和 Mg 无干扰,对于0.22 mg SiO_2 , 2 μg P, 1.6 μg As^V , 100 μg Fe^{3+} , 40 μg Mn^{2+} 不产生干扰,这些元素在30mg 沉积物中的含量均大大低于上面的值,所以本方法测定中沉积物的其他主要元素及 As 和 P 等均无干扰。

II.7. 方法的精密度和准确度

用外加纯 SiO_2 来检验本方法的回收率,结

表3 氢氟酸干扰的消除

Tab. 3 Elimination of the interference by hydrofluoric acid

HF (mL)	H_3BO_3 (mL)	A
0.030	0.00	0.005
0.030	0.50	0.168
0.030	1.00	0.174
0.030	1.50	0.173
0.030	2.00	0.174
0.030	3.00	0.174
0.000	3.00	0.175
0.000	0.00	0.174

果表明,本方法的回收率一般在99—101% 之间,与 GSD 标准样品核对的相对误差小于

表4 GSD 标准样品的测定结果

Tab. 4 Determination results of geochemical reference samples

SiO ₂ (%) 序号	样品		
	GSD-5	GSD-7	GSD-10
1	57.0	65.1	88.7
2	56.4	64.9	88.8
3	55.8	64.3	87.9
平均值	56.4	64.8	88.5
推荐值	56.36	64.63	88.89
相对误差(%)	0.07	0.26	-0.44

0.5%。消化地球化学水系沉积物标准样品 GSD-12 作为工作曲线的标准,测定 GSD-5, GSD-7 和 GSD-10 中 SiO_2 含量,结果见表 5。为了试验方法的精密度,重复测定一个台湾海峡沉积物样品 11 次,结果 ($\text{SiO}_2\%$) 为 81.0, 79.5, 80.6, 80.7, 79.3, 81.1, 80.4, 79.4, 80.6, 79.4, 80.0, 平均值为 80.2, 标准偏差为 0.66, 相对标准偏差为 0.83%。

上述结果说明,该方法的操作步骤简单,准确度和精密度均较好,可以推广于海洋沉积物中总硅的测定。

参考文献

- [1] Kato, K., 1976. Spectrophotometric determination of dissolved silica based on α -molybdosilicic acid formation. *Anal. Chim. Acta* 82: 401-408.

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF TOTAL SILICON IN MARINE SEDIMENT

Xu Li Hong Huasheng

(Department of Oceanography, Xiamen University, 361005)

Received: Nov. 8, 1989

Key Words: Marine sediment, Silicon, Spectrophotometric determination

Abstract

A method using teflon bombs to decompose marine sediment for spectrophotometric determination of silicon was established. The technique is free of silicon volatilization and contamination and able to break down marine sediment completely. This method is simple, reproductive and accurate with a recovery of 99-101% and precision of 0.8%. The results of geochemical reference samples were in agreement with the certified values within 0.5%. It was applied to the determination of silicon in Taiwan Strait sediment with satisfactory results.