

MB-SiMo-OP 光度法测定水中痕量活性二氧化硅的研究

曹金朋 董慧茹*

(北京化工大学理学院, 北京 100029)

摘要: 建立了亚甲基蓝(MB)-硅钼杂多酸(SiMo)-聚乙二醇辛基苯基醚(OP)显色体系测定痕量活性二氧化硅的新方法。在 pH=0.77 时,非离子表面活性剂 OP 存在下,亚甲基蓝-硅钼杂多酸离子缔合物的最大吸收波长 $\lambda_{\max} = 595 \text{ nm}$,摩尔吸光系数 $\epsilon = 1.74 \times 10^5 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$,二氧化硅质量浓度在 0~0.24 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内符合比耳定律。

关键词: 活性二氧化硅;亚甲基蓝;聚乙二醇辛基苯基醚;分光光度法

中图分类号: O657.32

引言

在对石化工业污水进行膜处理的过程中,硅对膜的污染已经成为一个亟待解决的主要问题。当活性二氧化硅(也称作可溶性二氧化硅)含量超出其溶解度时,就会发生沉淀或共沉淀现象,从而造成膜组件压差升高,使膜受到损害,最终增加能耗和总成本^[1-3],因此,对石化工业污水中活性二氧化硅的测定至关重要。测定硅含量的经典方法是硅钼蓝光度法^[4],此外,还有一些高灵敏的光度法报道^[5-8],但用亚甲基蓝测定硅还未见报道。本文对实验条件进行了研究,建立了 MB-SiMo-OP 显色体系测定水中痕量活性二氧化硅的新方法,并将其用于石化工业污水、微滤水、反渗透水及自来水等不同水样的测定,获得满意结果。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

U-3010 紫外可见双光束分光光度计(日立公司);721 型可见分光光度计(上海第三分析仪器厂);PHS-3B 型 pH 计(上海精密科学仪器有限公司);AB204-N 电子天平(梅特勒公司)。

收稿日期: 2005-04-07

基金项目: 天津石化资助项目(H2004207)

第一作者: 女,1980 年生,硕士生

*通讯联系人

E-mail: donghr@mail.buct.edu.cn

二氧化硅标准溶液:准确称取 4.7334 g 分析纯硅酸钠($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)溶于新煮沸放冷的水中,用 1000 mL 容量瓶定容,然后贮于聚乙烯瓶中。此溶液每毫升含 1.00 mg 二氧化硅。用时稀释为 2.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

$2.5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ (以 MoO_4^{2-} 计)钼酸铵溶液, $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 亚甲基蓝(MB)溶液,10% 聚乙二醇辛基苯基醚(OP)溶液,1.0 mol/L H_2SO_4 溶液。所用试剂均为分析纯,实验用水为二次蒸馏水,储于聚乙烯容器中。

1.2 实验方法

准确移取 1.00 mL 2.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的二氧化硅标准溶液于 25 mL 容量瓶中,加水至 4 mL,再加入 0.1 mL 1.0 mol/L H_2SO_4 、1.0 mL $2.5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 钼酸铵溶液,摇匀,静置 10 min (约 15 下)。然后,再加入 2.0 mL 1.0 mol/L H_2SO_4 、0.5 mL 10% OP 溶液、2.5 mL $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 亚甲基蓝溶液,加水定容,摇匀,于光照处放置 30 min 后,用 1.0 cm 比色皿,以空白溶液为参比,于 595 nm 处测其吸光度。

2 结果与讨论

2.1 实验条件的优化

2.1.1 吸收曲线 按实验方法在 500~700 nm 波长范围内,以空白溶液为参比,测定亚甲基蓝-硅钼杂多酸离子缔合物的吸收曲线,如图 1 所示。

由图 1 可见,亚甲基蓝-硅钼杂多酸离子缔合物的最大吸收波长为 595 nm,故本实验选择 595 nm 为测定波长。

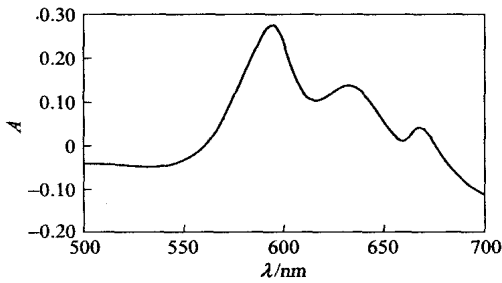


图 1 MB-SiMo 离子缔合物吸收曲线
Fig. 1 Absorption spectra of MB-SiMo

2.1.2 溶液酸度的选择 活性二氧化硅是二氧化硅溶解于水所形成的硅酸,硅酸只有在低酸度下才能与 MoO_4^{2-} 反应,生成黄色的硅钼杂多酸络阴离子,然后与亚甲基蓝阳离子通过库仑力缔合,生成亚甲基蓝-硅钼杂多酸离子缔合物。改变 1.0 mol/L H_2SO_4 的加入量,测定不同酸度下体系的吸光度,绘制酸效应曲线,如图 2 所示。

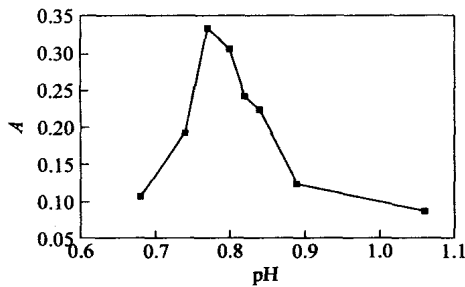


图 2 酸效应曲线
Fig. 2 Acid effect curve

由图 2 可见,当 pH 值为 0.77 时,体系的吸光度最大,此时,1.0 mol/L H_2SO_4 的用量为 2.1 mL。故本实验选择测试体系的最佳 pH 值为 0.77。2.1 mL H_2SO_4 分两次加入,初始加入 0.1 mL,形成硅钼杂多酸络阴离子,静置 10 min 后再加入 2.0 mL,在此酸度条件下,可生成稳定的亚甲基蓝-硅钼杂多酸离子缔合物,有利于测定。

2.1.3 钼酸铵用量的选择 研究了钼酸铵用量在 0.5 ~ 1.3 mL 范围内体系的吸光度变化,如图 3 所示。实验结果表明,当 2.5×10^{-2} mol/L 钼酸铵溶液用量为 1.0 mL 时,体系的吸光度最大,故本实验选取钼酸铵的加入量为 1.0 mL。

2.1.4 亚甲基蓝用量的选择 考察了亚甲基蓝用量在 1.0 ~ 3.0 mL 范围内体系的吸光度变化,如图 4 所示。实验结果表明,当 1.0×10^{-3} mol/L 亚甲基蓝溶液用量为 2.5 mL 时,体系的吸光度最大,故

本实验选取亚甲基蓝的加入量为 2.5 mL。

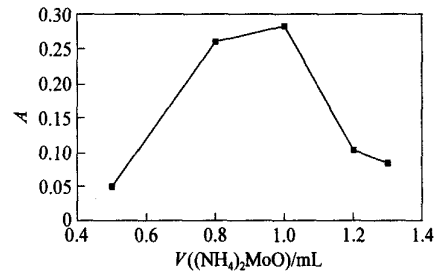


图 3 钼酸铵用量的影响

Fig. 3 Effect of amounts of ammonium molybdate

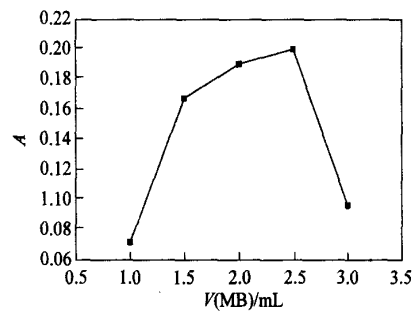


图 4 亚甲基蓝用量的影响

Fig. 4 Effect of amounts of MB

2.1.5 乳化剂 OP 用量的选择 改变 10% OP 溶液的加入量,测定体系的吸光度,如图 5 所示。结果表明,当 OP 用量在 0.5 ~ 1.5 mL 范围内,体系的吸光度大且恒定,故本实验选取 OP 的加入量为 0.5 mL。

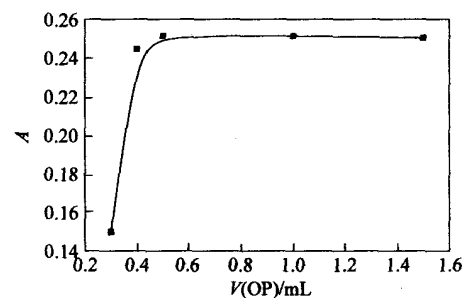


图 5 OP 用量的影响

Fig. 5 Effect of amounts of OP

2.1.6 最佳反应时间的选择 在上述选择的最佳实验条件下,研究了时间对显色反应的影响,如图 6 所示。

由图 6 可见,硅钼杂多酸络阴离子与亚甲基蓝阳离子的缔合反应是需要一定时间的,该体系的吸光度在 20 min 后达到最大值(说明反应已经完成),且在 60 min 内保持不变,故本实验选取的反应时间

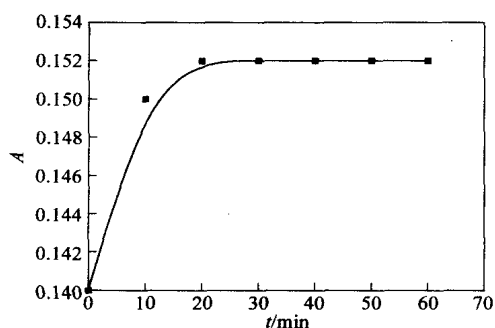


图 6 时间对显色反应的影响

Fig. 6 Effect of time on developing color reaction

为 30 min。

2.2 共存离子的干扰

考察了常见离子共存时的干扰情况,具体如下。对于含 0.08 μg/mL SiO₂ 的溶液,测定误差不大于 ±5% 时,共存离子的允许量(以 μg/mL 计)为:Cl⁻ (800), SO₄²⁻ (800), Na⁺ (400), K⁺ (400), Cu²⁺ (400), NO₃⁻ (400), Cd²⁺ (320), NH₄⁺ (160), Al³⁺ (80), Mn²⁺ (40), Ca²⁺ (40), Pb²⁺ (40), CH₃COO⁻ (32), Fe²⁺ (20), Zn²⁺ (20), PO₄³⁻ (4)。

2.3 工作曲线

在选定的最佳实验条件下, SiO₂ 的质量浓度在 0~0.24 μg/mL 内符合比耳定律,线性回归方程为 $A = 2.7137 + 0.0078x$,相关因数为 0.9982,摩尔吸光系数 $\epsilon = 1.74 \times 10^5 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 。式中, 2.7137 为密度系数(mL/μg), 0.0078 为回归因子。

2.4 样品分析

准确移取一定量的水样,按实验方法进行检测。其中,石化工业污水和微滤水是经过滤、稀释等预处理后,再进行测定的。样品的测定结果见表 1,加标回收实验结果见表 2。

表 1 样品的测定结果

Table 1 Determination results of samples

样品	(平均)/(μg/mL)	相对标准偏差/%
原污水	15.17	1.8
微滤水	16.36	2.2
反渗透水	0.41	1.6
自来水	3.11	2.0

由表 1 和表 2 测定结果可见,所述方法用于测定实际水样中活性二氧化硅含量,样品加标回收率在 96%~105% 之间,相对标准偏差不大于 2.2%,其准确度和精密度均良好。

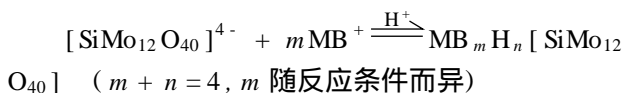
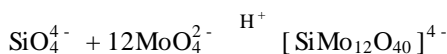
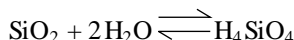
表 2 样品加标回收实验结果

Table 2 Recoveries of known amounts of standards added to real samples

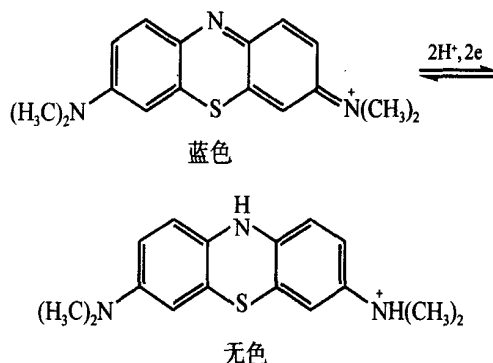
样品	(实测) /(μg/mL)	m(加入) /μg	m(实测) /μg	回收率/%
反渗透水	0.41	1.00	1.01	101
		2.00	1.98	99
		4.00	4.20	105
自来水	3.11	0.50	0.51	102
		1.00	0.96	96
		3.00	2.94	98

2.5 讨论

2.5.1 褪色原因探讨 水中活性二氧化硅与 MoO₄²⁻ 和亚甲基蓝的反应可表示如下:



如果实验条件控制得当,生成的亚甲基蓝-硅钼杂多酸离子缔合物是蓝色的,其蓝色的色度与水中活性二氧化硅的含量,在一定浓度范围内符合比耳定律,这是该体系用来对水中活性二氧化硅进行定量分析的依据。但是,若实验条件控制不当,该体系很容易褪色甚至变成无色,这是因为亚甲基蓝(别名 3,7-双二甲胺基-氮硫杂蒽氯化物)是一种氧化还原试剂,其氧化还原反应可以表示如下



实验发现,上述反应在 pH 1~13 的范围内是可逆的;无色亚甲基蓝(亚甲基白)对光是敏感的,无色溶液见光后,即使在缺乏空气的情况下,也能迅速再现亚甲基蓝的蓝色。据此,本实验采取的措施是:一是严格控制试液的 pH,二是使反应在光照下进行,这样做可保证生成的亚甲基蓝-硅钼杂多酸离子缔

合物呈现稳定的蓝色,可使测定顺利进行。

2.5.2 非离子表面活性剂 OP 的作用 因亚甲基蓝-硅钼杂多酸离子缔合物是疏水的,加入表面活性剂聚乙二醇辛基苯基醚(OP)的作用是增加其水溶性,使其可在水溶液中进行分光光度测定。实验发现,当 10% OP 用量在 0.5~1.5 mL 范围内,显色体系清亮透明,浑浊现象消失,吸光度保持定值且最大。这是因为在此浓度范围,OP 是以胶束形式存在,而不是以单分子形式存在,此时亚甲基蓝-硅钼杂多酸离子缔合物可被生成的大量胶束所增溶。由于增溶,疏水的电中性离子缔合物便被萃入一个均匀散布在水溶液中的表面活性剂胶束中,阻止了缔合物分子相互碰撞生成沉淀。另外,聚乙二醇辛基苯基醚的加入还有增敏作用,使显色体系的灵敏度明显提高。

参 考 文 献

[1] Sahachaiyunta P, Koo T, Sheikholeslami R. Effect of

several inorganic species on silica fouling in RO membranes[J]. Desalination, 2002, 144: 373-378

- [2] Z 阿默加德. 反渗透-膜技术-水化学和工业应用[M]. 北京:化学工业出版社,1999,138
- [3] 王湛. 膜分离技术基础[M]. 北京:化学工业出版社,2000,126
- [4] GB 12150—89. 锅炉用水和冷却水分析方法[S]. 北京:中国标准出版社,1993
- [5] 王镇棣,郑用熙. 在非离子表面活性剂存在下结晶紫-硅钼杂多酸光度法测定痕量硅的研究[J]. 高等学校化学学报,1986,7(9):775-779
- [6] 张莹琪,周激,李冰. 非离子型微乳液对结晶紫-硅钼杂多酸光度分析的增敏作用[J]. 分析试验室,2004,23(10):52-54
- [7] 黄湘源,季明德,谭洪涛. 硅酸催化溶解氧化亚铁反应的研究[J]. 分析化学,1992,20(4):419-422
- [8] 张明浩,张全茹,徐同钢,等. 用罗丹明 B 高灵敏分光光度法测定硅[J]. 分析化学,1995,23(6):699-702

Spectrophotometric determination of reactive silica with a methylene blue-molybdosilicate-polyglycol octylphenyl ether system

CAO Jin-peng DONG Hui-ru

(College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A new method was developed for determination of the reactive silica based on the system of methylene blue-molybdosilicate-OP polyglycol octylphenyl ether. In the presence of nonionic surfactant OP, methylene blue could react with molybdosilicate to form an ion-associate at pH = 0.77. The molar absorptivity of the ion-associate was 1.74×10^5 L/(mol cm) at 595 nm. Beer's law was obeyed in the range of 0~0.24 $\mu\text{g/mL}$ SiO₂. The method can be applied to the determination of reactive silica in some water samples with satisfactory results.

Key words: reactive silica; methylene blue; OP; spectrophotometry

(责任编辑 曾宪玉)