

文章编号:1673-9981(2012)02-0150-03

# 分光光度法测定碳酸钙中的二氧化硅

熊文,赖心,谢辉

广州有色金属研究院分析测试中心, 广东 广州 510650

**摘要:**用盐酸和氢氟酸分解试样,以钼酸铵为显色剂、抗坏血酸为还原剂,在溶液酸度为0.9的条件下,硅与钼酸盐形成硅钼黄络合物,用硫酸提高酸度,以抗坏血酸为还原剂,使硅形成稳定的硅钼蓝络合物,采用分光光度法测定溶液的吸光度,从而计算出溶液中二氧化硅的含量.结果表明,本法所测值的相对标准偏差(RSD)为1.7%~7.6%( $n=7$ ),回收率为98.4%~101.2%,测定结果与GB/T 3286.2-1998方法测定的结果相一致.

**关键词:**二氧化硅;碳酸钙;分光光度法

**中图分类号:**O657.15

**文献标识码:**A

碳酸钙是用途极广的化工资源,作为一种重要的无机粉体产品,由于原料广、加工成本低、无毒性及白度高被广泛地用于橡胶、造纸、塑料和涂料等行业中.根据碳酸钙生产方法的不同,可以将碳酸钙分为重质碳酸钙、轻质碳酸钙、胶体碳酸钙及晶体碳酸钙.在各类碳酸钙衍生品中,二氧化硅的含量是评价其质量的重要指标之一,而相关测定二氧化硅的方法,多为高温条件下碱性环境溶解方法<sup>[1-3]</sup>,这些方法存在操作繁琐及流程冗长的缺点.本文用盐酸和氢氟酸体系分解试样,用硼酸络合多余的氟,以钼酸盐为显色剂,抗坏血酸为还原剂,采用分光光度法测定碳酸钙中二氧化硅的含量.

## 1 实验部分

### 1.1 样品试液制备

称取1.0000 g碳酸钙样品置于100 mL聚四氟乙烯烧杯中,用水润湿后加入10 mL盐酸,然后放置于沸水浴中溶解,待试样中二氧化碳气体逸尽,加入1 mL氢氟酸,继续水浴加热至样品分解完全后,再加入15 mL硼酸溶液,水浴加热5 min后取下冷却,最后移至100.00 mL容量瓶中,以水稀释至刻

度,混匀.同时,制备样品空白溶液.

### 1.2 分析方法

移取适量样品试液于100.00 mL容量瓶中,并补充空白溶液至50 mL.加入15 mL水、5 mL钼酸铵溶液,混匀后于室温下放置10~15 min(室温低于20 °C时,放置20~30 min),再加入5 mL草酸溶液、10 mL硫酸<sup>[4]</sup>及5 mL抗坏血酸溶液,混匀,以水定容摇匀,放置20 min,然后将部分试液及随同试料所作的空白试验溶液移入2 cm吸收池中,以一级水为参比,在波长为813 nm处测定吸光度,用所测试液的吸光度减去随同试料所作的空白试验溶液的吸光度,从标准曲线上查出相应的二氧化硅的含量,并计算出样品中所含二氧化硅的质量分数.

标准曲线的绘制:分别移取0,1.00,2.00,4.00,6.00及8.00 mL的5 mg/L的二氧化硅标准溶液于100 mL容量瓶中,加入试验空白溶液至50 mL,按实验方法测定并绘制出标准曲线.

### 1.3 试剂与仪器

试剂:125 mg/L二氧化硅标准储备液,使用时用水稀释成为5mg/L的二氧化硅标准工作溶液;盐酸(1+1)、硫酸(1+1)、氢氟酸溶液(1+9)及硼酸溶液

收稿日期:2012-02-15

作者简介:熊文(1960-),女,湖北武汉人,工程师.

50g/L、钼酸铵溶液 50g/L、草酸溶液 200 g/L、抗坏血酸溶液(现配)20 g/L,所用试剂均为分析纯;实验用水为一级水。

仪器:723型可见分光光度计;AB204-S型电子天平。

## 2 结果及讨论

### 2.1 试样溶解方式及溶液酸度

试样溶解方式有两种:一是加入 10 mL 盐酸,沸水浴溶解,待二氧化碳气体逸尽,加入 1 mL 氢氟酸,继续水浴加热至样品分解完全;二是加入 4 g 混合熔剂(取二份无水碳酸钠与一份硼酸研磨,混匀),于  $950 \pm 50$  °C 下在马弗炉中熔融 7~10 min<sup>[1]</sup>。经过实验对比后发现,两种方法均能完全溶解试样,并且所测结果一致。由于混合熔剂体系所需试剂繁多,且要在  $950 \pm 50$  °C 的高温条件下进行,而采用盐酸+氢氟酸体系,则条件简便易行,故本实验采用盐酸+氢氟酸溶解试样。

生成硅钼杂多酸的酸度与溶液的酸度有关。当钼酸铵的浓度为 0.04 mol/L 时,室温下形成  $\beta$  硅钼酸的适宜酸度为 0.7~1.4<sup>[2]</sup>,故本实验选取溶液的酸度为 0.9。

### 2.2 分析波长的选择

按实验方法,在 600~850 nm 范围内测定硅钼蓝络合物的吸光度,并根据实验数据绘制出吸收光谱曲线。硅钼蓝体系吸光度随时间变化很小,在室温下显色 20 min 后达到最大吸光度,并可稳定 8 h。由于硅钼蓝体系在波长为 813 nm 处的吸光度最大,而用水做参比的试剂空白吸收值基本不变,故选取测

定吸收波长为 813 nm。

### 2.3 显色剂用量的选择及还原酸加入量

决定硅钼蓝显色完全和稳定的主要因素是硅钼黄的显色完全及稳定<sup>[3]</sup>。在其它试剂的加入量和加入顺序不变的情况下,分别加入 3~7 mL 钼酸铵溶液<sup>[7]</sup>,硅钼黄显色时间为 10~40 min<sup>[8]</sup>,颜色基本稳定不变。因此,选择加入钼酸铵溶液 5 mL,放置 10~15 min (室温低于 20°C 时放置 20~30 min)。

依照硅钼蓝法原理,实验以抗坏血酸为还原剂,用硫酸调高酸度,当还原剂加入量为 2~6 mL 时,吸光度最大而且基本保持稳定。考虑到还原剂加入量不足,会导致硅钼黄不能够完全还原为硅钼蓝,所以本实验选择抗坏血酸加入量为 5 mL。

### 2.4 共存离子干扰

移取 30 mL 二氧化硅标准工作溶液于一系列 100 mL 容量瓶中,分别加入不同共存离子,按实验方法操作。当共存离子  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$  及  $Cu^{2+}$  的含量分别为 2 mg, 1.5 mg, 3.5 mg 和 0.2 mg 时,所测结果的相对误差小于 5%,表明这些共存离子对测定没有干扰<sup>[9]</sup>。但由于  $P^{5+}$  和  $As^{3+}$  可与钼酸铵络合,对测定有干扰,会使测定结果偏高。因此,应控制  $As^{3+}$  的含量,当  $As^{3+}$  含量小于 0.1 mg 时,不干扰测定<sup>[8]</sup>;而  $P^{5+}$  对测定的干扰则可用草酸消除<sup>[9]</sup>,且草酸能与  $Fe^{3+}$  络合,掩蔽  $Fe^{3+}$  黄色对测定的干扰<sup>[10]</sup>。

### 2.5 样品分析

准确称取含量不同的 3 份碳酸钙样品 1.0000 g,采用分光光度法测定(次数  $n=7$ ),结果列于表 1。由表 1 可知,采用分光光度法所测结果的相对标准偏差(RSD)为 1.7%~7.6%,与采用 GB/T 3286.2-1998 方法所测定的值相吻合。

表 1 样品中  $SiO_2$  的分析结果

Table 1 Analytical results of  $SiO_2$  in samples

样品	本法测定值 w/%	平均值 w/%	相对标准偏差 (RSD)/%	GB/T3286.2-1998 法测定值 w/%
1号	0.013, 0.014, 0.014, 0.015, 0.016, 0.015, 0.016	0.015	7.6	0.013
2号	0.0098, 0.0095, 0.0094, 0.0097, 0.0097, 0.0095, 0.0098	0.0096	1.7	0.0095
3号	0.044, 0.041, 0.042, 0.045, 0.043, 0.045, 0.043	0.043	3.4	0.045

分别准确称取 3 份碳酸钙含量相同的样品 1.0000 g,按本实验方法采用标准加入法测定样品中  $SiO_2$  的含量,其结果列于表 2。由表 2 可知,加标回

收率为 98.4%~101.2%。样品分析结果表明,采用分光光度法测定碳酸钙中二氧化硅且测定结果准确,能很好地满足日常分析的检测要求。

表2 加标回收率  
Table 2 Test for recovery

序号	样品本底值/ $\mu\text{g}$	标准加入量/ $\mu\text{g}$	测定总值/ $\mu\text{g}$	回收率/%
1	241.5	50.00	292.1	101.2
2	241.5	75.00	315.3	98.40
3	241.5	100.00	340.1	98.60

### 3 结论

本文研究了采用HCl-HF体系分解碳酸钙试样,分光光度法测定其中二氧化硅含量的方法。该方法所测值的相对标准偏差(RSD)为1.7%~7.6%( $n=7$ ),回收率为98.4%~101.2%,测定结果与GB/T 3286.2-1998方法测定的结果相一致。该方法具有流程短、操作简便、快速、准确等特点,能很好的满足日常分析中各类碳酸钙中低含量二氧化硅的检测要求。

#### 参考文献:

- [1] 国家质量技术监督局. GB/T 3286.2-1998 石灰石、白云石化学分析方法—二氧化硅量的测定[S]. 北京: 原冶金工业部信息标准研究院, 1998.  
[2] 郝佳, 尚玉俊, 王秀莉, 等. 石灰石中二氧化硅含量的快速

- 测定研究[J]. 河南职工医学院学报, 2011, 23(2): 135-138.  
[3] 白文静. 石灰石中二氧化硅的分析方法研究[J]. 铝镁通讯, 2001(4): 46.  
[4] 张树朝. 现代轻金属冶金分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 332.  
[5] 第一机械工业部上海材料研究所. 金属材料化学分析方法第二分册[M]. 北京: 机械工业出版社, 1982.  
[6] 裴秀玲. 光度法测定片状五氧化二钒中硅[J]. 有色矿冶, 2005, 21(5): 63-64.  
[7] 张志磊, 叶俊伟, 李俊强, 等. 碳化硼微粉中微量硅的测定研究[J]. 中国科技论文在线, 2008, 6(4): 419-422.  
[8] 袁丽丽. 硅钼蓝光度法测定铅精矿中二氧化硅[J]. 冶金分析, 2004, 24(3): 77-78.  
[9] 侯曼玲, 邓飞跃, 鲁统娟, 等. 硼氢化钾还原—硅钼蓝分光光度法测定钢铁中硅[J]. 冶金分析, 2004, 24(1): 39-41.  
[10] 张锦柱. 工业分析[M]. 重庆: 重庆大学出版社, 1997: 103.

## Spectrophotometric determination of silicon dioxide in calcium carbonate

XIONG Wen, LAI Xin, XIE Hui

Analytical Testing Research Center Under Guangzhou Research Institute of Non-Ferrous Metals Guangzhou, Guangzhou 510650, China

**Abstract:** The sample is decomposed by hydrochloride and hydrofluoric acid. The silicon ion in mixed solution by nitric acid-acidification could form silico-molybdenum yellow complex with molybdate( $\text{pH}=0.9$ ) by using ammonium molybdate as catalytic agent. After improving the acidity by sulfuric acid, the silicon ion could form silico-molybdenum blue complex by using ascorbic acid as reducing reagent. With spectrophotometer determination we could get the results of silicon dioxide in arsenic trioxide. The relative standard deviation is 1.7%~7.6%( $n=7$ ), and the test for recovery rates is ranging from 98.4%~101.2%. The results are consistent with those obtained by GB/T 3286.2-1998.

**key words:** silicon dioxide; calcium carbonate; spectrophotometry