



中华人民共和国国家标准

GB/T 23842—2009

无机化工产品中硅含量测定通用方法 还原硅钼酸盐分光光度法

General method for the determination of silicon content of inorganic chemicals—
Reduced molybdosilicate spectrophotometric method

(ISO 6382:1981, MOD)

2009-05-18 发布

2010-02-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准修改采用 ISO 6382:1981《测定硅含量的通用方法——还原硅钼酸盐的分光光度法》。

考虑到我国国情及适用范围上的差异,在采用 ISO 6382:1981 时,本标准作了适当修改。有关技术性差异已编入正文中。在附录 A 中给出了这些技术性差异及原因的一览表,附录 B 中给出了本标准条款编号与 ISO 6382:1981 的相应对照。

本标准的附录 A、附录 B 和附录 C 均为资料性附录。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会无机化工分会(SAC/TC 63/SC 1)归口。

本标准主要起草单位:多氟多化工股份有限公司、中海油天津化工研究设计院。

本标准主要起草人:薛旭金、范国强、李永强。

无机化工产品中硅含量测定通用方法

还原硅钼酸盐分光光度法

1 范围

本标准规定了无机化工产品中硅含量测定的通用方法——还原硅钼酸盐分光光度法。

本标准适用于无机化工产品中硅含量测定的通用方法。被分析产品试液的制备应参考具体产品标准,被测试液中的 SiO_2 含量范围应在 $2\ \mu\text{g}\sim 200\ \mu\text{g}$,干扰限量在附录 C 中给出。

2 规范性引用标准

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法(ISO 3696:1987,MOD)

HG/T 3696.2 无机化工产品化学分析用杂质标准溶液的制备

HG/T 3696.3 无机化工产品化学分析用试剂及制品的制备

3 原理

在盐酸存在下,用氟化钠处理样品,使任何形态的聚合硅解聚。用硼酸掩蔽氟离子的干扰,在 pH 为 1.1 ± 0.2 时,溶液中的硅形成氧化态(黄色)硅钼酸盐。

在草酸存在下,于足够强度的硫酸介质中,选择性的还原硅钼酸盐配合物,以消除磷酸盐的干扰。于最大吸收波长(815 nm)处,用分光光度法测定蓝色配合物的吸光度。

4 安全提示

本标准中使用的试剂和材料具有毒性和腐蚀性,操作时须要小心谨慎!应避免接触皮肤和眼睛。如溅到皮肤或眼睛上应立即用水冲洗,严重者应立即治疗。

5 一般规定

本标准在分析中尽可能使用无硅的分析纯试剂,所用水是用符合 GB/T 6682—2008 中规定的三级水经石英设备蒸馏的二次蒸馏水或相等纯度的水,软化水是不适宜的。所有试剂应储放于无硅材料(如聚乙烯)制成的瓶中。所用试剂均指分析纯试剂,试验中所用杂质标准溶液、试剂及制品,在没有注明其他要求时,均按 HG/T 3696.2、HG/T 3696.3 规定制备。

6 试剂

6.1 硫酸溶液:1+3。

6.2 盐酸溶液:1+2。

6.3 硼酸溶液:室温下的饱和溶液(约 48 g/L)。

6.4 二水合草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶液:100 g/L。

6.5 氟化钠溶液:20 g/L,该溶液储存于无硅材料制成的瓶中。

6.6 二水合钼酸二钠溶液:140 g/L。

称取 35 g 二水合钼酸二钠($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),用 200 mL 约 50 °C 的水溶解于聚乙烯烧杯中,冷至室温。移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。将溶液移入无硅材料制成的瓶中,若有必要,使用前过滤。此溶液现用现配。

6.7 还原溶液,使用下列溶液之一:

6.7.1 甲醛合次硫酸氢钠和亚硫酸钠的混合液:称取 1.5 g 甲醛合次硫酸氢钠和 4.0 g 亚硫酸钠于烧杯中,加水溶解至 30 mL。此溶液现用现配。

6.7.2 L-抗坏血酸溶液:25 g/L。

将 2.5 g 的 L-抗坏血酸溶于水,稀释至 100 mL,混匀。此溶液现用现配。

6.8 硅标准溶液:1 mL 含二氧化硅(SiO_2)0.50 mg。

用铂皿称取 0.500 g(精确至 0.001 g)下述物质之一:

- a) 在 1 000 °C 条件下,灼烧至恒重的纯硅酸(即两次相邻的称量差不大于 1 mg),并在装有五氧化二磷的干燥器中冷却获得的二氧化硅。
- b) 经仔细磨碎,预先在 1 000 °C 下灼烧 1 h,并在装有五氧化二磷的干燥器中冷却获得的纯二氧化硅。

称取 5 g 无水碳酸钠置于称有二氧化硅的铂皿中,用铂刮勺充分搅匀,小心熔融至得到清晰透明的熔融物。冷却后加入温水,缓缓加热至完全溶解,定量转移至无硅材料制成的烧杯中。再冷却,将溶液稀释至约 500 mL,定量移入 1 000 mL 容量瓶中稀释至刻度,混匀。立即将溶液移入无硅材料制成的瓶中。此溶液 1 mL 含二氧化硅(SiO_2)0.50 mg,此溶液保存期不大于一个月。

6.9 硅标准溶液:1 mL 含二氧化硅(SiO_2)0.010 mg。

吸取 20.0 mL 硅标准溶液(6.8),置于 1 000 mL 容量瓶中,稀释至刻度,混匀。此溶液现用现配。

7 仪器

7.1 pH 计:配备玻璃测量电极和甘汞参比电极,用 $\text{pH}=1.1$ 的盐酸溶液[$c(\text{HCl})=0.1 \text{ mol/L}$]校正。

7.2 分光光度计:配备 1 cm 或 2 cm 或 5 cm 光程的吸收池。

7.3 其他实验室常规仪器及无硅材料容器:凡使用碱性溶液和任何涉及氟化钠溶液(6.5)的操作皆须在用无硅材料(如聚乙烯)制成的容器中进行。如果玻璃容量瓶既未碎裂又未被蚀刻,可用来稀释溶液,但须立即将溶液转移至用无硅材料制成的容器。

8 测定步骤

8.1 试验溶液的制备

称样量及试验溶液制备方法均在有关产品的标准中给出。除含有水解盐外,在制备试验溶液时需调节 pH 的产品外,试液的 pH 应为 4~7。

8.2 空白试验溶液的制备

在试验溶液制备的同时,除不加试样外,其他操作步骤、加入的试剂(包括氟化钠溶液和试验溶液的中和溶液),均与试验溶液相同。

8.3 工作曲线的绘制

8.3.1 标准显色溶液的制备

用光程为 1 cm 或 2 cm 或 5 cm 的吸收池进行吸光度的测量。

根据试液中估计的硅含量,按表 1 取一定体积的硅标准溶液(6.9),置于一组 100 mL 无硅材料制成的烧杯中,稀释至约 25 mL。

表 1

试液中估计的硅含量/ μg					
2~30		10~80		50~200	
标准硅溶液 (6.9)	相应的 SiO_2	标准硅溶液 (6.9)	相应的 SiO_2	标准硅溶液 (6.9)	相应的 SiO_2
mL	μg		μg		μg
0 ^a	0 ^a	0 ^a	0 ^a	0 ^a	0 ^a
0.20	2	1.0	10	5.0	50
0.50	5	2.0	20	10.0	100
1.00	10	4.0	40	15.0	150
2.00	20	6.0	60	20.0	200
3.00	30	8.0	80		
吸收池光程/mm					
50		20		10	
^a 试剂空白试验。					

8.3.2 显色

向每个烧杯中加入 4.0 mL 盐酸溶液,1.0 mL 氟化钠溶液,搅拌,静置 5 min,在搅拌下,加入 20.0 mL 硼酸溶液,放置 5 min,加入 10.0 mL 钼酸钠溶液,搅拌,放置 10 min 后。溶液的 pH 应为 1.1 ± 0.2 。

在搅拌下,加入 5.0 mL 草酸溶液,放置 5 min,定量转移至 100 mL 容量瓶中。

然后,加入 20 mL 硫酸溶液,搅拌后,加入 2 mL 甲醛合次硫酸氢钠和亚硫酸钠的混合液(或加入 30 mL 硫酸溶液,混合后,加入 2 mL 的 L-抗坏血酸还原溶液)。稀释至刻度,混匀。

8.3.3 吸光度的测量

显色 10 min 后,40 min 前,使用分光光度计,在最大吸收波长(815 nm)处,用合适光程的吸收池(见 8.3.1 的表),用水把仪器吸光度调零后,测量吸光度。

8.3.4 工作曲线的绘制

从每一个除试剂空白外的标准显色溶液的吸光度中减去试剂空白试验的吸光度,进行吸光度的校正。以 100 mL 标准显色溶液中 SiO_2 的质量(μg)为横坐标,相应的吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

8.4 测定

8.4.1 试液的处理

定量移取二氧化硅含量不大于 200 μg 的试验溶液和空白试验溶液,分别置于 100 mL 用无硅材料制成的烧杯中,用水稀释至约 25 mL。

8.4.2 显色

向烧杯中加入约 4 mL 盐酸溶液(为确保该步骤的 $\text{pH}=1.1\pm0.2$,应预先用 pH 计检查,以确定所用盐酸溶液的用量),1.0 mL 氟化钠溶液(氟化钠是供测定聚合硅用的。如果试液中确实不含聚合态硅,可不加氟化钠。在这种情况下,可直接在 100 mL 玻璃容量瓶中制备溶液),搅拌,静置 5 min,在搅拌下,加入 20.0 mL 硼酸溶液,放置 5 min,加入 10.0 mL 钼酸钠溶液,搅拌,放置 10 min。溶液的 pH 应为 1.1 ± 0.2 。

在搅拌下,加入 5 mL 草酸溶液(6.4)放置 5 min,定量转移至 100 mL 容量瓶中,以下按照 8.3.2 中第 3 段(“然后,加入……”)步骤进行。

8.4.3 吸光度的测量

按照 8.3.3 中的步骤,用水把仪器吸光度调零后,进行试验溶液和空白试验溶液吸光度的测量。

9 结果计算

根据显色试液和空白试液吸光度测量结果,在工作曲线(8.3.4)上查得相应的二氧化硅质量(mg),按相应产品标准所给出的计算公式进行计算。

附 录 A

(资料性附录)

本标准与 ISO 6382:1981 技术性差异及其原因

表 A.1 给出了本标准与 ISO 6382:1981 技术性差异及其原因。

表 A.1 本标准与 ISO 6382:1981 技术性差异及原因的一览表

本标准条款编号	技术性差异	原 因
1	仅适用于无机化工产品	验证的局限性
6	增减了还原剂	适用性原因

附 录 B
(资料性附录)

本标准与 ISO 6382:1981 标准结构性差异

表 B.1 给出了本标准与 ISO 6382:1981 的结构性差异。

表 B.1 本标准与 ISO 6382:1981 的结构性差异

本标准		ISO 6382:1981	
章节	内 容	章节	内 容
1	范围	1	范围
	—	2	应用领域
2	规范性引用标准		—
3	原理	3	原理
4	安全提示		—
5	一般规定		—
6	试剂	4	试剂
7	仪器	5	仪器
8	测定步骤	6	测定步骤
9	结果计算	7	结果表示
	—	8	测试报告
附录 A	本标准与 ISO 6382:1981 技术性差异及原因	附录 A	干扰情况
附录 B	本标准与 ISO 6382 章条编号对照的一览表	附录 B	其他与 ISO/TC 47 相关的硅含量测定出版物
附录 C	干扰限量	—	—

附 录 C
(资料性附录)
干扰限量

本附录列出的干扰离子并不是包罗无遗的。因此尚需检查表 C.1 中未列出的离子、元素或化合物可能产生的干扰。

表 C.1 干扰限量

离子、元素或化合物	干扰限量	离子、元素或化合物	干扰限量
H ⁺	不干扰	H ₂ BO ₃	1 600 mg
Na ⁺	300 mg	阴离子表面活性剂	不干扰
K ⁺	250 mg	非离子表面活性剂	干扰 ^a
Fe ²⁺	140 mg	F ⁻	40 mg
Zn ²⁺	300 mg	Cl ⁻	600 mg
UO ₂ ²⁺	250 mg	VO ₃ ⁻	2.5 mg
Al ³⁺	70 mg	SO ₄ ²⁻	600 mg
Fe ³⁺	140 mg	PO ₄ ³⁻	15 mg
As ⁵⁺	0.05 mg		
^a 加入阴离子表面活性剂可抵消非离子表面活性剂的干扰。例如,加入 5 mL 5g/L 的十二烷基磷酸钠溶液可抑制试液中存在量高达 0.15 g 以 NP10(壬基酚聚氧乙烯醚)表示的非离子表面活性剂的干扰。			
