

前 言

本标准等同采用国际标准 ISO 6382:1981《硅含量测定的通用方法——还原硅钼酸盐分光光度法》，在技术内容上与该国际标准相同，编写方法上与之基本相对应，仅做了编辑性修改。

本标准的附录 A 和附录 B 都是提示的附录。

本标准由中华人民共和国化学工业部提出。

本标准由化学工业部硫和硫酸标准化技术归口单位归口。

本标准由南化集团研究院负责起草。

本标准主要起草人：张汝爱、齐玉梅、潘红月。



ISO 前言

ISO(国际标准化组织)是各国标准化协会(ISO的成员团体)的世界性联合会。制定国际标准的工作是通过ISO各技术委员会进行的。凡对已建立技术委员会的项目感兴趣的每一个成员团体,均有权参加该委员会。政府的或非政府的国际组织经过与ISO联系,也可参加此项工作。

各技术委员会采纳的国际标准草案,须发给各成员团体赞成后,方可由ISO理事会批准为国际标准。

国际标准ISO 6382由ISO/TC47化学技术委员会制定,并于1979年10月发给各成员团体。

该标准由下列国家成员团体通过:

澳大利亚	阿拉伯埃及共和国	波兰
奥地利	法国	葡萄牙
比利时	德意志联邦共和国	罗马尼亚
巴西	匈牙利	南非共和国
保加利亚	印度	瑞士
加拿大	意大利	英国
中国	朝鲜民主主义人民共和国	苏联
捷克斯洛伐克	荷兰	南斯拉夫

没有成员团体表示不赞成本文件。

国际理论和应用化学联合会(IUPAC)也赞成本国际标准。

HTTP://www.macylab.com TEL:400-616-4686

中华人民共和国国家标准

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

GB/T 17518—1998
idt ISO 6382:1981

General method for determination of silicon
content of chemical products—Reduced
molybdosilicate spectrophotometric method

注意——所用的某些试剂(见有关注)有危险,使用时需注意。

1 范围

本标准规定以还原硅钼酸盐分光光度法为测定化工产品中硅的通用方法。

本标准提供了测定溶液中硅含量的方法。所分析产品试液的制备,应参考有关的标准。为使方法适用于分析的产品,应做些必要的修改。

本方法适用于测定试液中的 SiO_2 含量为 $2\sim 200\ \mu\text{g}$ 。

附录 A 给出了各种离子、元素和化合物单独存在时不干扰测定的限量。在特定情况下,此表也给出了减少或抑制干扰的处理方法。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 6682—1992 分析实验室用水规格和试验方法(eqv ISO 3696:1987)

3 原理

在盐酸存在下,用氟化钠处理,使任何形态的聚合硅解聚。

在硼酸存在下,掩蔽氟离子的干扰,pH 为 1.1 ± 0.2 时,形成氧化态(黄色)硅钼酸盐。

在草酸存在下,于高强度硫酸介质中,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(约 800 nm)处,用分光光度法测定蓝色配合物的吸光度。

4 试剂

分析中只用尽可能无硅的分析纯试剂,水是用三级水经石英设备蒸馏的二次蒸馏水或相等纯度的水。

注: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。

4.1 硫酸溶液:约 400 g/L,取 240 mL 密度 $\rho=1.84\ \text{g/mL}$ [98%(m/m)]的硫酸溶液,小心地加入到 500 mL 水中,稀释至 1 000 mL,混匀。

4.2 盐酸溶液:约 150 g/L,取 340 mL 密度 $\rho=1.19\ \text{g/mL}$ [38%(m/m)]的盐酸溶液,小心地用水稀释至 1 000 mL。

国家质量技术监督局 1998-10-20 批准

1999-05-01 实施

4.3 硼酸溶液:室温下的饱和溶液(约 48 g/L)。

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

注:如果吸入或接触皮肤是有害的,应避免接触皮肤和眼睛。

4.5 氟化钠溶液:20 g/L,该溶液储存于无硅材料制成的瓶中。

注:如果吸入或接触皮肤则中毒,若溅入眼睛内,则应立即用大量水冲洗,并就医治疗。

4.6 二水钼酸二钠溶液:140 g/L,称取 35 g 二水钼酸二钠($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),用 200 mL 约 50℃ 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。

4.7 还原溶液

使用下列溶液之一:

4.7.1 4-氨基-3-羟基-1-萘磺酸(1-氨基-2-萘酚-4-磺酸)溶液:1.5 g/L

a) 将 7 g 无水亚硫酸钠溶于 50 mL 水中,然后加入 1.5 g 4-氨基-3-羟基-1-萘磺酸($\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_4\text{S}$),研磨溶解。

b) 将 90 g 无水焦亚硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$)溶于 900 mL 水中。

将溶液 a) 和 b) 混合,并稀释至 1 000 mL。若需要,则过滤。溶液储存于无硅材料制成的深色瓶中。此溶液每 2 或 3 周重配一次。

注:此溶液刺激皮肤和眼睛。

4.7.2 L-抗坏血酸溶液:25 g/L,将 2.5 g L-抗坏血酸溶于水中,稀释至 100 mL,混匀。此溶液现用现配。

4.8 硅标准溶液:0.500 g SiO_2 /L,用铂皿称取 0.500 g SiO_2 ,精确至 0.001 g。

制备 SiO_2 有下述两种方法:

a) 在 1 000℃ 条件下,灼烧纯硅酸至恒重(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。

b) 将纯二氧化硅仔细磨碎,预先在 1 000℃ 下灼烧 1 h,并在装有五氧化二磷的干燥器中冷却。

称取 5 g 无水碳酸钠置于称有 SiO_2 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。此溶液每毫升含 SiO_2 0.500 mg。此溶液保存期不大于一个月。

4.9 硅标准溶液:0.010 g SiO_2 /L,吸取 20.0 mL 硅标准溶液(4.8),置于 1 000 mL 容量瓶中,稀释至刻度,混匀。此溶液每毫升含 SiO_2 10 μg 。此溶液现用现配。

5 仪器

实验室常规仪器及无硅材料制成的特殊仪器(见注)。

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

5.2 分光光度计 配备 10 或 20 或 50 mm 光程的吸收池。

注:凡使用碱性溶液和任何涉及氟化钠溶液(4.5)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瓶中。

6 测定手续

6.1 称样及试液制备

称样量及试液制备方法均在有关产品的标准中给出。

注:除含有水解盐,在制备试液时需调节 pH 的产品外,试液的 pH 应为 4~7。

6.2 空白试验

用与测定相同的手续和等量的所有试剂(包括氟化钠溶液和试液的中和溶液),但不加试液,在测定的同时,进行空白试验。

6.3 工作曲线的绘制

6.3.1 标准显色溶液的制备

用光程为 10 或 20 或 50 mm 的吸收池进行吸光度的测量。

根据试液中估计的硅含量,按下表取一定体积的硅标准溶液(4.9),置于一组 100 mL 无硅材料制成的烧杯中,稀释至约 25 mL。

试液中估计的硅含量, μg					
2~30		10~80		50~200	
标准硅溶液 (4.9)	相应的 SiO_2	标准硅溶液 (4.9)	相应的 SiO_2	标准硅溶液 (4.9)	相应的 SiO_2
mL	μg	mL	μg	mL	μg
0*	0	0*	0	0*	0
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	
* 试剂空白试验。					

6.3.2 显色

向每个烧杯中加入 4.0 mL 盐酸溶液(4.2), 1.0 mL 氟化钠溶液(4.5), 搅拌, 静置 5 min。在搅拌下, 加入 20.0 mL 硼酸溶液(4.3), 放置 5 min, 加入 10.0 mL 钼酸钠溶液(4.6), 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(4.4), 放置 5 min, 定量转移至 100 mL 容量瓶中。

然后, 根据所使用的还原溶液, 加入:

——20 mL 硫酸溶液(4.1), 搅拌后, 加入 2 mL 磺酸还原液(4.7.1),

——或 30 mL 硫酸溶液(4.1), 混合后, 加入 2 mL L-抗坏血酸还原溶液(4.7.2)。稀释至刻度, 混匀。

6.3.3 吸光度的测量

10 min 后, 40 min 前, 使用分光光度计(5.2), 在最大吸收波长(约 800 nm)处, 用合适光程的吸收池(见 6.3.1 的表), 用水把仪器吸光度调零后, 测量吸光度。

注: 如下数据可作参考: 含 SiO_2 50 μg , 用 20 mm 光程的吸收池, 其溶液的吸光度约为 0.34。

6.3.4 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(微克)为横坐标, 相应的吸光度为纵坐标, 绘制工作曲线。

6.4 测定

6.4.1 试液的处理

取二氧化硅含量不大于 200 μg 的试液, 置于 100 mL 用无硅材料制成的烧杯中, 用水稀释至约

25 mL。

6.4.2 显色

向烧杯中加入约 4 mL(见注 1)盐酸溶液(4.2),1.0 mL 氟化钠溶液(4.5),搅拌,放置 5 min。在搅拌下,加入 20.0 mL 硼酸溶液(4.3),放置 5 min,加入 10.0 mL 钼酸钠溶液(4.6),搅拌,放置 10 min。溶液的 pH 应为 1.1 ± 0.2 。

注

- 1 为确保该步骤的 $\text{pH}=1.1 \pm 0.2$,应预先用 pH 计(5.1)检查,以确定所需盐酸溶液(4.2)的用量。
- 2 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。

在搅拌下,加入 5 mL 草酸溶液(4.4),放置 5 min,定量转移至 100 mL 容量瓶中,以下按照 6.3.2 中第 3 节(“然后,根据所使用的还原溶液,加入…”))手续进行。

6.4.3 吸光度的测量

按照 6.3.3 中的步骤,用水把仪器吸光度调零后,进行试液和空白试液吸光度的测量。

7 结果的表述

根据显色试液和空白试液吸光度测量结果,在工作曲线(6.3.4)上查得相应的二氧化硅质量, μg 。按产品标准所给出的计算公式进行计算。

注:如果以每千克所含硅(Si)的毫克数表述结果,则应把上述所得结果乘以 0.468。

8 试验报告

试验报告应包括以下内容:

- 样品的鉴定;
- 参考的通用方法和与产品有关的标准;
- 结果及其表述方法;
- 测定中异常现象的说明;
- 不包括在本标准或本标准附录 B 中有关的标准的操作,即自选的操作。

附录 A
(提示的附录)
干 扰

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

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	F ⁻	40 mg
Na ⁺	300 mg	Cl ⁻	600 mg
K ⁺	250 mg	VO ₃ ⁻	2.5 mg
Fe ²⁺	140 mg	SO ₄ ²⁻	600 mg
Zn ²⁺	300 mg	PO ₄ ³⁻	15 mg
UO ₂ ²⁺	250 mg		
Al ³⁺	70 mg		
Fe ³⁺	140 mg		
As ⁵⁺	0.05 mg		
H ₂ BO ₃	1 600 mg		
阴离子表面活性剂	不干扰		
非离子表面活性剂	干扰*		

* 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 的十二烷基磺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。

附录 B
(提示的附录)

与还原硅钼酸盐分光光度法测定硅含量有关的 ISO/TC47 的其他出版物

- ISO 984——工业用氢氧化钠
- ISO 995——工业用氢氧化钾
- ISO 1232——主要用于生产铝的氧化铝
- ISO 1620——天然和人造冰晶石
- ISO 2369——工业用氟化铝
- ISO 3361——工业用磷酸
- ISO 3430——主要用于生产铝的氟化钠
- ISO 3701——工业用无水氟化氢
- ISO 5438——酸级氟石