

# 异丙嗪-硅钼蓝分光光度法测定 锅炉用水中硅含量的研究

宋海南<sup>1,2</sup>

(1. 安徽农业大学, 合肥 230601; 2. 安徽医学高等专科学校, 合肥 230601)

**摘要:** 采用药用异丙嗪溶液作为钼蓝法中新还原剂, 在 0.4 mol/L HCl 介质中, 异丙嗪与硅钼杂多酸反应生成杂多蓝, 用标准曲线法测定锅炉用水中的硅含量。实验结果表明, 硅含量在 0.1 ~ 2.5  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  范围内符合朗伯-比尔定律,  $\lambda_{\text{max}} = 801 \text{ nm}$ , 摩尔吸光系数为  $5.4 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , 标准曲线的一元线性方程为  $A = 0.47272C + 2.73 \times 10^{-3}$ ,  $r$  值为 0.99997。异丙嗪作还原剂具有还原速度快, 产物稳定性好。该法选择性好、灵敏度搞、测量误差小, 操作简便的特点。

**关键词:** 异丙嗪; 硅; 钼蓝法; 分光光度法

**中图分类号:** O657.32

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1004-8626(2011)06-0072-03

高酸度下, 硅酸根离子在常温下与过量的钼酸铵反应, 生成  $\beta$  型黄色硅钼杂多酸, 用还原剂将其还原成蓝色硅钼蓝, 在波长 600 ~ 820 nm 进行光度法测定。目前, 能用于硅钼蓝分光光度法的还原剂种类很多<sup>[1-2]</sup>, 但各有优缺点, 如氯化亚锡、硫酸亚铁铵, 还原速度快、灵敏度高, 而稳定性差<sup>[3]</sup>; 抗坏血酸生成的硅钼蓝很稳定, 但还原速度太慢; 硫酸亚铁和草酸混合作还原剂, 混合液稳定时间短; 胺基萘酚磺酸生成的硅钼蓝稳定时间虽长, 但易产生沉淀而还原能力降低; 米吐尔- $\text{Na}_2\text{SO}_3$  作还原剂易产生沉淀, 还原速度较慢且不稳定<sup>[4]</sup>。因此, 对硅钼蓝分光光度法测定样品中硅含量所用还原剂进行研究, 寻找各种新型高效的还原剂, 成为重要的研究课题。

异丙嗪别名非那根, 化学名称为 10-(2-二甲氨基丙基) 吩噻嗪, 是一种常用的抗过敏医用药物, 在药理上有抗组胺作用和中枢神经安定作用。异丙嗪的母核吩噻嗪中 N 及 S 原子上都有未成对电子, 故为一良好的电子给予体, 在适当的酸度条件下可被氧化, 因此, 异丙嗪可作为良好的显色剂应用于分析化学。笔者已对异丙嗪与各种离子的反应作了系统的研究, 并用于  $\text{IO}_3^-$ 、 $\text{VO}_3^-$ 、 $\text{Ce}(\text{IV})$ 、 $\text{Fe}(\text{III})$ 、 $\text{Bi}(\text{III})$  离子的微量快速检定<sup>[5-9]</sup>。

本文研究了用异丙嗪检定硅的新方法, 在约 0.4 mol/L 的盐酸介质中, 钼酸铵与硅酸根形成硅钼杂多酸, 加入草酸-硫酸混合酸以消除磷、铁、砷干扰, 用异丙嗪将硅钼杂多酸还原为硅钼蓝。该法反应简单, 操作简便, 灵敏度高, 选择性好, 结果令人满意。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

760CRT 型双光束分光光度计, 日本岛津公司。

## On Determination of Silicon in Boiler Water by Spectrophotometry of Promethazine-Silicomolybdic Blue Method

SONG Hai-nan<sup>1,2</sup>

(1. Anhui Agricultural University, Hefei 230601, China;

2. Anhui Medical College, Hefei 230601, China)

**Abstract:** A reducing agent of medicinal promethazine is used for the determination of silicon content in boiler water by silicomolybdic blue method. In the medium of HCl of 0.4 mol/L, the reducing agent reacts with heteropoly acid of silicon to form heteropoly blue with  $\lambda_{\text{max}} = 801 \text{ nm}$ . Absorptivity is  $5.4 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Lambert-Beer law is obeyed in the range of 0.1 ~ 2.5  $\mu\text{g}/\text{mL}$  for silicon. By the standard curve, the expression is established,  $A = 0.47272C + 2.73 \times 10^{-3}$ ,  $r = 0.99997$ . The rate of the reaction is fast, and the reaction product is stable. This method is used for the determination of silicon with a good selectivity, a high sensitivity, less error, and easy and fast operation.

**Key words:** promethazine; Silicon; Silicomolybdic blue method; spectrophotometry

目前, 硅钼蓝分光光度法仍然是广泛应用于测定样品中硅含量的一种有效方法。其原理是在较

硅标准储备液:称取 0.2500g 已于 950℃ 灼烧 30min 并冷却至室温的高纯二氧化硅(含量 > 99.99%)于铂坩埚中,加 3g 碳酸钠与硼酸(2:1)混合溶剂,混匀。再覆盖 1g 混合溶剂,盖上铂坩埚盖(留一缝隙),将坩埚置于 950℃ 高温炉中熔融 10min,取出,冷却至室温。将坩埚和盖置于盛有 100mL 热水的聚四氟乙烯烧杯中,低温加热浸取熔块,至溶液澄清透明。用热水洗涤坩埚及坩埚盖,冷却至室温。将溶液移入 500mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,立即转移至塑料瓶中贮存。

硅标准使用液:移取上述溶液 25.00mL 于 250mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,立即转移至塑料瓶中,此溶液为 50.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$  二氧化硅标准溶液。移取此溶液 10.00mL 于 25mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,立即转移至塑料瓶中。此溶液为 20.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$  硅标准使用液。

草酸-硫酸混合酸:称取 35g 草酸( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ),溶于 1000mL 硫酸(1:8)中。

异丙嗪溶液:称取盐酸异丙嗪(丹东制药厂出品)0.2000g,溶于水移入 100mL 棕色容量瓶中并用水定容,得 2.00g $\cdot\text{L}^{-1}$  水溶液,将此溶液贮存于冰箱。

钼酸铵溶液(60g/L),称取 6g 钼酸铵溶于水,定量转移至 100mL 容量瓶中,用水稀释至刻度。

2mol/L 盐酸、无水乙醇。

所用水为二次蒸馏水,其余试剂均为分析纯。

待检测样品:锅炉用水,安徽省淮南洛河发电厂提供。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 工作曲线的绘制

用刻度吸管移取 0.00, 1.00, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00, 10.00mL 硅标准使用液(20.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ )置于一组预先盛有 10mL 盐酸(2mol/L)的 100mL 容量瓶中,加 8mL 无水乙醇,用水稀释至大约 50mL,混匀。加 5mL 钼酸铵溶液,摇匀,室温放置约 20min,加 20mL 草酸-硫酸混合酸,混匀,放置 1~2min,立即加入 5mL 异丙嗪,振摇,用水稀释至刻度,混匀。以试剂空白为参比,600~820nm 处和 1cm 比色皿中扫描并测定吸光度。以硅浓度  $C$  为横坐标,吸光度  $A$  为纵坐标,绘制工作曲线。

### 1.2.2 水样测定

分别吸取锅炉用水的给水 20.00mL、锅水 0.50mL,同标准曲线法配制待测溶液,以试剂空白为参比,测定吸光度,并求出水样浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\lambda_{\text{max}}$ 的选择

按上述试验方法进行,760CRT 型分光光度计在波长 600~820nm 范围进行扫描,得到波长扫描曲线图。在图上得到 798~804nm 为吸光度  $A$  最大值平台,故选 801nm 为  $\lambda_{\text{max}}$ 。

### 2.2 试剂保存时间试验

按上述 1.2.1 实验方法,将所配制的混合液贮存于冰箱冷藏室(4℃)中,每隔 3 天重复测定  $A$  值,结果表明,本法使用的试剂在夏天 42 天、冬天 2 个月左右所测出的  $A$  值波动不超过 0.003,说明本法所使用的还原剂稳定性较好。将硅钼蓝溶液放置 10h 再测,相应  $A$  值保持不变。

### 2.3 显色酸度的选择

经实验测定,选择  $[\text{H}^+]$  在 0.1~0.4mol/L 的范围较合适本法。本实验中,硅酸根与钼酸铵反应时  $[\text{H}^+]$  约为 0.4mol/L,所配制的硅标液测定液中  $[\text{H}^+]$  为 0.2mol/L,此酸度对于测定水中硅含量较为合适。

### 2.4 试剂用量的选择

首先,固定硅标准使用液用量为 4.00mL (0.8 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ),在钼酸铵、异丙嗪两种试剂中固定一种,变动另一种;其次,按试验方法进行,分别测定其对应的  $A$  值。试验表明:钼酸铵溶液用量在 3~6.5mL 较佳,本实验用量为 5mL;异丙嗪溶液用量在 4.5~7.5mL 较佳,本实验用量为 5mL。

### 2.5 标准曲线的绘制

按上述选定条件进行测定,进行线性回归,线性方程为,  $A = 0.47272C + 2.73 \times 10^{-3}$  ( $r = 0.99997$   $\text{RSD} = 0.00276$ ),摩尔吸光系数  $\varepsilon = 5.4 \times 10^4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ,属于较高灵敏度。实验证明,磷在 0.1~2.5 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  范围内线性关系良好。

### 2.6 水样测定

将给水、锅水样品分别按 1.2 实验方法进行 8 次平行测定,并与常规还原法(以硫酸亚铁铵为还原剂)比较,测定结果列于表 1。结果表明,本法的测定结果相对误差较小。

表 1 样品测定结果( $n=8$ )

样品 编号	异丙嗪法 $\rho$ /( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ 法 $\rho$ /( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	检定值 $\rho$ ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	相对误差 RE/%
给水	15.8	16.5	15.7	0.64
锅水	632.8	638.7	630.4	0.38

## 2.7 反应的灵敏度和选择性

于  $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  盐酸介质中,用连续稀释法测得硅酸根的检出限  $0.025\mu\text{g}$ 。

试验了硅酸根与 56 种离子的界限比,试验结果列于表 2。由表 2 可见,在外加离子以不高于 5 倍量与硅酸根共存时,均不干扰。

表 2 硅酸根与其他离子的界限比

SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 与各种离子单独存在时的界限比	离子
1 : 2500	K <sup>+</sup> 、Na <sup>+</sup> 、NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 、Ca <sup>2+</sup> 、I <sup>-</sup> 、PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> 、CNS <sup>-</sup> 、F <sup>-</sup> 、ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 、Br <sup>-</sup> 、S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 、BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 、C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> 、SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 、NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 、CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> 、C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>7</sub> <sup>3-</sup> 、NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 、SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
1 : 500	Mg <sup>2+</sup> 、Zn <sup>2+</sup> 、Mn <sup>2+</sup> 、Sr <sup>2+</sup> 、Cu <sup>+</sup> 、Bi <sup>3+</sup> 、S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> 、IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 、C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 、P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>4-</sup> 、Al <sup>3+</sup> 、Be <sup>2+</sup> 、Cd <sup>2+</sup> 、Li <sup>+</sup> 、Ba <sup>2+</sup> 、CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 、S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> 、HCOO <sup>-</sup>
1 : 250	Ag <sup>+</sup> 、UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> 、Ni <sup>2+</sup> 、Pb <sup>2+</sup> 、Hg <sup>2+</sup> 、SnO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 、C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>6</sub> <sup>-</sup> 、BO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> 、B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> 、[Fe(CN) <sub>5</sub> NO] <sup>2-</sup>
1 : 50	Cu <sup>2+</sup> 、Sb <sup>3+</sup> 、AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> 、H <sub>2</sub> Y <sup>2-</sup> (EDTA 二钠盐负离子)、Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> <sup>6-</sup> 、Sn <sup>2+</sup> 、Cr <sup>3+</sup> 、S <sup>2-</sup> 、CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 、Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> 、[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup> 、NbO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 、TaF <sub>7</sub> <sup>2-</sup>
1 : 25	Fe <sup>2+</sup> 、Fe <sup>3+</sup> 、[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> 、WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
1 : 5	Hg <sup>2+</sup> 、Co <sup>2+</sup> 、MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> 、Ce <sup>4+</sup>

## 3 结论

1)用异丙嗪作的还原剂,采用分光光度法测定锅炉用水中硅含量,具有操作简便、误差小、灵敏

度高、反应速度快等优点。

2)本法可消除 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>和 AsO<sub>3</sub><sup>3-</sup>等多种离子的干扰,选择性好。

3)异丙嗪溶液还原能力、稳定性均较好,产物硅钼蓝色泽稳定;异丙嗪可作为钼蓝法测硅的高效、专属还原剂之一。

## 参考文献:

- [1] KOUSABURO O, HITOSHI K, KATSUMI Y. Simultaneous kinetic determination of phosphate and silicate based on heteropoly blue formation [J]. Anal Chim Acta, 1979, 111: 301-306.
- [2] 林世光. 冶金化学分析 [M]. 北京: 冶金出版社, 1981: 128-136.
- [3] 郑本亨, 袁敏. 水中微量硅的硅钼蓝光度法测定——还原剂的研究 [J]. 分析测试学报, 1998, 17(5): 78-80.
- [4] 陈国珍, 黄贤智, 刘文远, 等. 紫外-可见分光光度法: 下册 [M]. 北京: 原子能出版社, 1987: 424.
- [5] 王玉标, 孙虹, 汪礼江. 异丙嗪与离子的反应及其用作 IO<sub>3</sub><sup>-</sup> 检定的研究 [J]. 安徽教育学院学报: 自然科学版, 1997, 72(2): 33-35.
- [6] 王玉标, 宋海南, 程景道. 异丙嗪与离子的反应及其用作 VO<sub>3</sub><sup>-</sup> 检定的研究 [J]. 分析试验室, 2004, 23(8): 18-21.
- [7] 王玉标, 宋海南, 罗时杰. 用异丙嗪快速检定微量铈的新方法 [J]. 理化检验-化学分册, 2005, 41(11): 731-735.
- [8] 王玉标, 李健, 宋海南. 用异丙嗪快速检定微量铁的新方法 [J]. 安徽教育学院学报: 自然科学版, 2004, 22(6): 44-46.
- [9] 许俊翠, 王玉标, 丁爱民. 快速检定微量铋(III)离子的新方法 [J]. 分析试验室, 2009, 28(2): 97-99.

(责任编辑: 邱林华)

## 全球标签需求量未来年均增长率将超过 5%

美国克里夫兰市场调查机构 Freedonia Group 公司的调查报告显示,全球标签需求量未来几年的年均增长率将超过 5%,到 2015 年预计将达到 516 亿平方米,产值约为 1100 亿美元。全球标签市场将呈现以下几个发展趋势:

生产规模的增加推动整个标签行业的增长,不干胶标签仍是占市场份额最大的标签类型,并将不断在主要包装领域抢占湿胶标签的份额。2010 年,不干胶标签占全球标签市场的 52%(以标签产量计算),未来几年该数字有望继续增加。湿胶标签的需求增长低于市场的平均增速,但湿胶标签总产量仍仅次于不干胶标签,占全球标签市场总产量的 30% 以上。套筒标签、热收缩标签和模内标签也将保持较快的增长速度。

得益于强大的制造业基础,亚太地区仍是增长最快、且规模最大的标签市场。中美洲和南美洲、东欧地区以及非洲、中东地区的增速将高于全球平均增速。整体来说,增长最快的是印度、中国和印度尼西亚。

相比较而言,在较成熟的北美和西欧市场,其增长将低于全球平均增速。美国 2010 年标签销售量占全球销售量的 18%。其他规模较大且相对成熟的市场还有日本和德国。

(来源: <http://news.keyin.cn/news/sczc/201111/29-771350.shtml>)