

淡水可溶性硅的 4 种测定方法比较*

唐鹤辉, 王 妙, 胡 韧, 韩博平, 彭 亮**
(暨南大学水生生物研究中心, 广州 510632)

摘 要: 通过加标回收和野外水样测定, 对用于淡水可溶性硅测定的 4 种比色法进行比较, 同时研究了实验过程中玻璃容器对 4 种方法测定结果的影响以及磷酸根离子对显色的干扰. 结果表明: 1,2,4-氨基萘酚磺酸还原-硅钼蓝法的灵敏度和准确性高, 适合常规水样中可溶性硅的测定, 最适检测浓度范围为 0.05 ~ 20 mg/L; 米吐尔还原-硅钼蓝法和抗坏血酸还原-硅钼蓝法灵敏度高但准确性低; 硅钼黄法操作简单但灵敏度低. 测定过程所使用的玻璃容器对 4 种方法的测定结果没有影响, 磷酸根离子的干扰能被消除.

关键词: 可溶性硅; 比色法; 1,2,4-氨基萘酚磺酸还原-硅钼蓝法; 玻璃容器; 磷酸根离子干扰

Comparison of four methods for determination of soluble silicon in freshwater

TANG Quehui, WANG Miao, HU Ren, HAN Boping & PENG Liang
(*Institute of Hydrobiology, Jinan University, Guangzhou 510632, P. R. China*)

Abstract: Four photocolorimetric methods have been comparatively studied for determining soluble silicon in freshwater. Meanwhile, the effects of glass containers on the determination and the interference of the phosphate ion on chromogenesis were also investigated. It was demonstrated that 1,2,4-trichlorobenzene amino phenol sulfonic acid reduction-silicon molybdenum blue method is highly sensitive and accurate for the determination of soluble silicon in fresh water, and has an optimal concentration range from 0.05 ~ 20 mg/L. Ascorbic acid reduction-silicon molybdenum blue method and metol reduction-silicon molybdenum blue method are highly sensitive but less accurate; silicon molybdenum yellow method is simple in operation but with low sensitivity. Glass containers used do not influence the determination by the four methods, and the interference of phosphate ion could be eliminated.

Keywords: Soluble silicon; photocolorimetric method; 1,2,4-trichlorobenzene amino phenol sulfonic acid reduction-silicon molybdenum blue method; glass container; interference of phosphate ion

水体中的硅主要有溶解态硅酸盐(DSi)、生物硅(PBSi)和成岩硅(LSi)3种形态,其中溶解态硅主要以 H_4SiO_4 形式存在,可直接被生物利用,也是决定硅藻生长繁殖的限制因素^[1-2].硅酸盐被浮游植物吸收后主要用来合成无定形硅($SiO_2 \cdot nH_2O$),组成硅藻等浮游植物的硅质壳,少量用来调节浮游植物的生物合成^[3].在硅缺乏的情况下,硅藻细胞壁中的硅含量减少,壁变薄,进而影响硅藻的生长繁殖和群落结构^[4-5].水体中可溶性硅的准确测定是预测和判别硅藻生长乃至水华形成几率的重要前提^[6-7].硅藻群落变化及在沉积物中保存所记录的信息已成为研究全球变化的重要内容,因此需要较为准确地了解水体中硅的水平^[8-9].水体中的可溶性硅能在酸性条件下与钼铵反应生成一种黄色的物质,可用比色法测定这种黄色络合物的浓度,这是硅钼黄法的实验原理^[10].这种方法加入的药品种类少,操作简单,但对低浓度可溶性硅的显色不灵敏^[11].Armstrong用还原剂将这种黄色络合物还原成蓝色络合物,再测其吸光值,这是硅钼蓝法的实验原理,这种方法的灵敏度较高^[12].在此方法的基础上,人们通过改变还原剂又衍生出不同的方法,包括米吐尔还原-硅钼蓝法^[13-14]、抗坏血酸还原-硅钼蓝法^[15]和1,2,4-氨基萘酚磺酸还原-硅钼蓝法^[16],但目前还没有统一的标准方法.

本文通过加标回收和野外水样测定比较了1,2,4-氨基萘酚磺酸还原-硅钼蓝法(M1)、抗坏血酸还原-硅

* 2013-06-20 收稿;2013-09-16 收修改稿.唐鹤辉(1987~),男,硕士研究生;E-mail:qhtang80@163.com.

** 通信作者;E-mail:pengliang0920@163.com.

钼蓝法(M2)、米吐尔还原-硅钼蓝法(M3)和硅钼黄法(M4)4种方法的灵敏度和回收率,同时研究了实验过程中玻璃容器对4种方法测定结果的影响,提出适合常规水样中可溶性硅的测定方法。

1 材料与方法

1.1 试剂配制

试剂用水为超纯水。盐酸溶液:1+1。钼酸铵试剂:溶解10g钼酸铵于水中,搅拌并微热,稀释至100ml,如有不溶物应过滤,用氨水调节pH至7~8。草酸溶液:溶解10g草酸于水中,稀释至100ml。二氧化硅标准溶液:称取高纯度偏硅酸钠4.732g,溶解并稀释至1L,再从中吸取10ml稀释至100ml,用聚乙烯瓶保存。抗坏血酸溶液:称取抗坏血酸0.5g,用少量水溶解,再用硫酸溶液(1+1)稀释至100ml(用时现配)。米吐尔溶液:称取5g米吐尔和3g亚硫酸钠,用40ml水溶解,再用硫酸溶液(1+1)稀释至100ml(用时现配)。1,2,4-氨基苯酚磺酸溶液:称取1,2,4-氨基苯酚磺酸0.5g和亚硫酸钠1g溶解于50ml水中,再将此溶液加到含27.4g焦亚硫酸钠的150ml水中,用聚乙烯瓶低温避光保存。

1.2 4种比色法

M1:依次向水样中加入1ml盐酸溶液和2ml钼酸铵溶液,上下倒转摇匀,放置5min,再加入1.5ml草酸溶液和2ml1,2,4-氨基苯酚磺酸溶液,在15min内于波长650nm处用1cm比色皿测定吸光度。M2:依次向水样中加入1ml盐酸溶液和2ml钼酸铵溶液,上下倒转摇匀,放置5min,再加入1.5ml草酸溶液和2ml抗坏血酸溶液,1.5h后于波长650nm处用1cm比色皿测定吸光度。M3:依次向水样中加入1ml盐酸溶液和2ml钼酸铵溶液,上下倒转摇匀,放置5min,再加入1.5ml草酸溶液和2ml米吐尔溶液,3h后于波长810nm处用1cm比色皿测定吸光度。M4:依次向水样中加入1ml盐酸溶液和2ml钼酸铵溶液,上下倒转摇匀,放置5min,再加入1.5ml草酸溶液,在15min内于波长400nm处用1cm比色皿测定吸光度。

1.3 加标回收实验和标准曲线绘制

准确移取用超纯水配制的不同体积的二氧化硅标准溶液于一系列50ml比色管中,以下操作同1.2。

根据方法的最佳检测范围设置浓度梯度,准确移取不同体积的二氧化硅标准溶液于一系列50ml比色管中,以下操作同1.2。以二氧化硅浓度对其吸光度绘制标准曲线。

1.4 水样测定

分别从水库和河道采集8份水样,用0.45μm醋酸纤维滤膜过滤。准确移取水样50ml于比色管中,以超纯水代替水样作空白,以下步骤同1.2。每个水样及空白做3个平行。利用标准曲线计算出浓度。

1.5 水样加标回收实验

准确移取二氧化硅标准溶液1ml于50ml比色管中,用水样稀释定容,以下步骤同1.2。每个水样做3个平行。加标回收率(R)计算公式为^[17]:

$$R = \frac{\rho_{\text{加}} - \rho_{\text{样}} \frac{V_{\text{样}}}{V_{\text{标}} + V_{\text{样}}}}{\rho_{\text{标}} \frac{V_{\text{标}}}{V_{\text{标}} + V_{\text{样}}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, $\rho_{\text{加}}$ 为加标水样的测定值(mg/L); $\rho_{\text{样}}$ 为原水样的测定值(mg/L); $\rho_{\text{标}}$ 为所加标准物质溶液的浓度(mg/L); $V_{\text{样}}$ 为加标水样中所含样品的体积(ml); $V_{\text{标}}$ 为所加标准物质溶液的体积(ml)。

1.6 玻璃容器对显色反应的干扰实验

准确移取用超纯水配制的二氧化硅标准溶液(100mg/L)1、2、3、4、5ml于一系列玻璃比色管和聚乙烯管中,以下操作同1.2(分别用玻璃比色皿和塑料比色皿测吸光度)。

1.7 磷酸根离子干扰实验

准确移取二氧化硅标准溶液1ml于一系列50ml比色管中,再加入不同体积的已知浓度的磷酸溶液,稀释至刻度,以下操作同1.2。

1.8 数据分析

结果以平均值表示。每个组所得数据用ANOVA进行分析,以Bonferroni检验显著性。 $P < 0.05$ 表示具

有显著性差异. 统计软件为 SPSS 18.0, 作图软件为 Origin 8.0.

2 结果与讨论

2.1 方法灵敏度的比较

通常情况下, 方法的灵敏度与检出限有关, 检出限越低, 灵敏度越高^[18]. 检出限是分析方法中的一个重要质控参数. 设定分析方法的检出限, 可以避免在进行低水平检测时, 报告结果出现“假负值”或“假正值”同时, 还可以据此对不同的分析方法进行比较^[19]. M1、M2 和 M3 方法中络合反应生成硅钼蓝, M4 方法中络合反应生成硅钼黄, 而硅钼蓝的摩尔吸光系数比硅钼黄的要大, 能检测到浓度更低的可溶性硅^[20], 因此灵敏度更高.

2.2 方法检测范围的比较

最佳测定范围是指在一定条件下能够准确测定的浓度范围. 回收率是判定分析结果准确度的量化指标^[21]. 在最佳测定范围内, 回收率应接近于 1 且标样浓度与实测浓度呈线性相关. 设定回收率介于 $100\% \pm 5\%$ 的区间为最适检测范围, M1 的检测范围为 0.05 ~ 20 mg/L; M2 的检测范围为 0.05 ~ 20 mg/L; M3 的检测范围为 0.01 ~ 10 mg/L; M4 的检测范围最大, 为 0.10 ~ 50 mg/L (图 1).

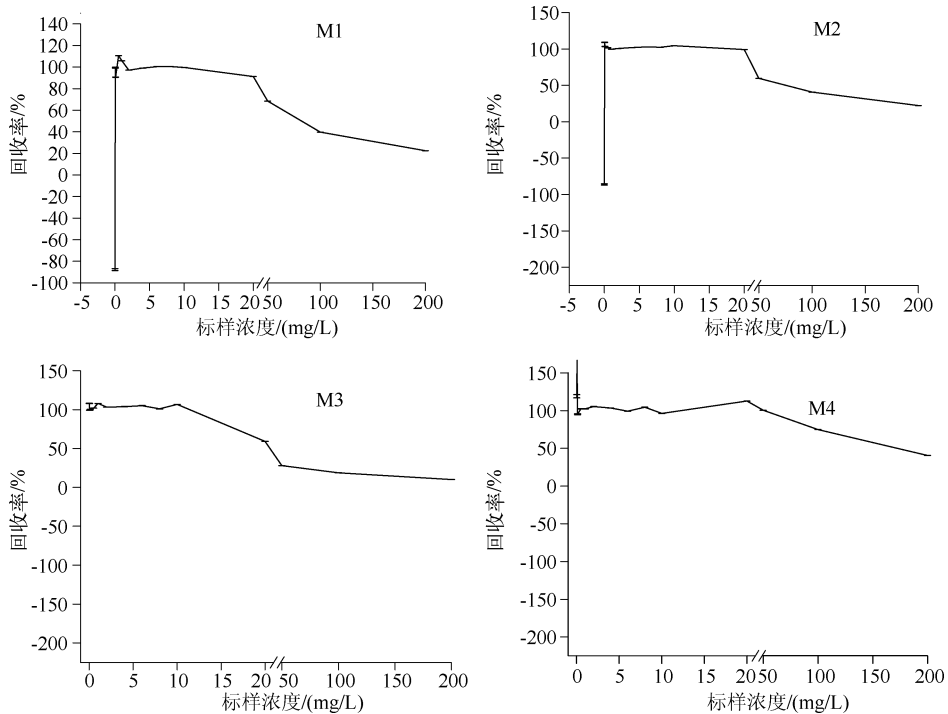


图 1 4 种方法测定标准样品的回收率

Fig. 1 The recovery ratios of standard samples determined by four methods

比较检测范围内标样浓度与吸光值的线性相关系数表明 (图 2), M1 在 0.05 ~ 20 mg/L 之间, R^2 达到 0.999; M2 在 0.05 ~ 20 mg/L 之间, R^2 为 0.999; M3 在 0.01 ~ 10 mg/L 之间, R^2 为 0.999; M4 在 0.10 ~ 50 mg/L 之间, R^2 为 0.997.

2.3 玻璃容器接触对检测结果的影响

普通玻璃的主要成分是 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$, 与酸性和中性溶液不反应, 但能被强碱侵蚀^[22]. 可溶性硅含量测定的过程中无强碱性溶液参与. 对玻璃容器和塑料容器在测定不同标样浓度时进行单因素方差分析表明, 实验过程中使用玻璃容器和塑料容器对 4 种方法的测定结果无影响 (图 3).

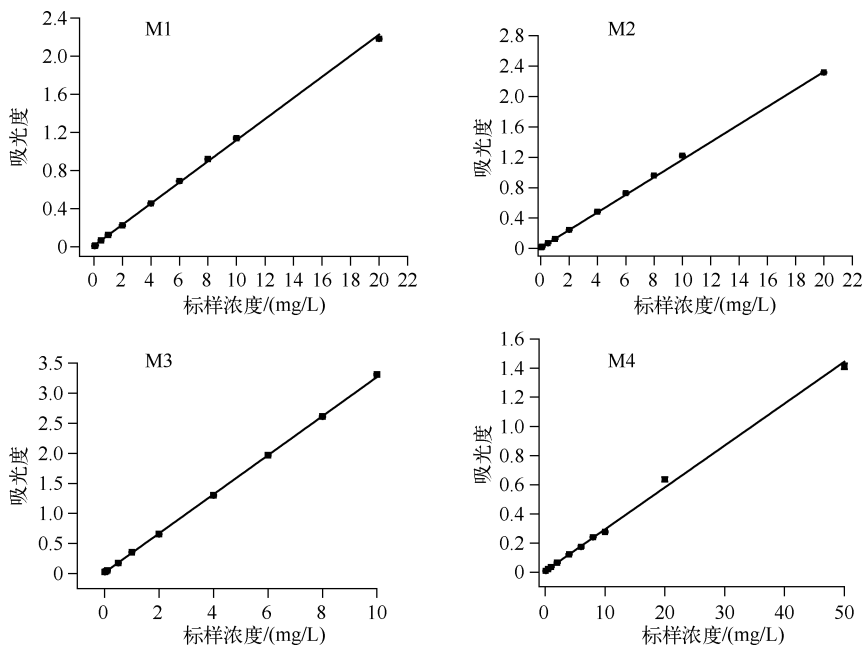


图2 检测范围内4种方法测定的标样浓度与吸光值的相关性

Fig. 2 The relationship between concentrations of standard samples and absorbance determined by four methods

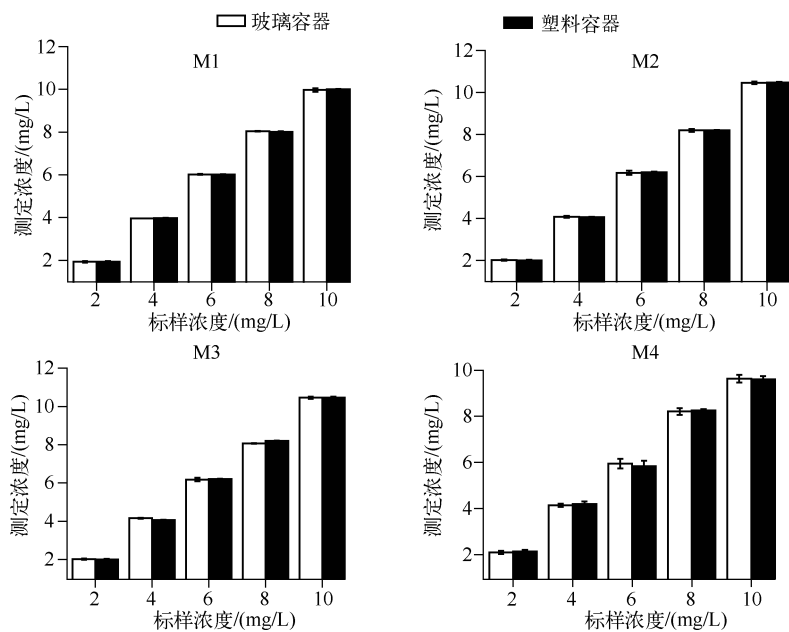


图3 玻璃容器和塑料容器测定标准样品的浓度比较

Fig. 3 Comparison for the determination of standard samples contacted by glass and plastic containers

2.4 磷酸根离子对显色的干扰

磷酸根离子能与钼酸铵络合,并被还原剂还原成磷钼蓝,对硅钼蓝形成干扰.而草酸能破坏磷钼蓝,消除干扰^[23].磷酸根离子干扰实验中,标样中可溶性硅浓度理论值为 2 mg/L,随着添加的磷酸盐浓度增加,4种方法测定的可溶性硅浓度变化较小(图4),可能是因为草酸已消除磷酸根离子的干扰.

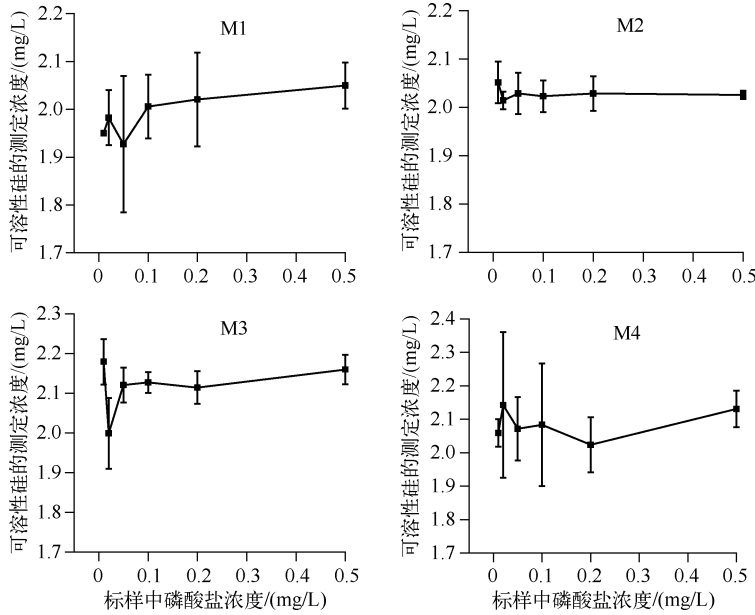


图4 4种方法测定的含磷酸盐标样中可溶性硅的浓度

Fig. 4 Soluble silicon concentration of phosphate-containing standard samples determined by four methods

2.5 野外水样测定

比较4种方法测定野外水样中的可溶性硅浓度(图5a),结果表明差异极显著($P < 0.01$),这可能与各方法使用的还原剂的还原性强弱有关.M1使用的1,2,4-氨基萘酚磺酸还原性较强,还原速度快,且显色稳定;抗坏血酸和米吐尔溶液虽显色稳定但还原速度慢^[24].

加标回收实验结果表明(图5b),M1的回收率变化最小,趋近于100%;M4的回收率变化稍大于M1;M2和M3的回收率变化较大,最大误差范围超过15%.故而M1在测定野外水样时具较高的稳定性和准确性.

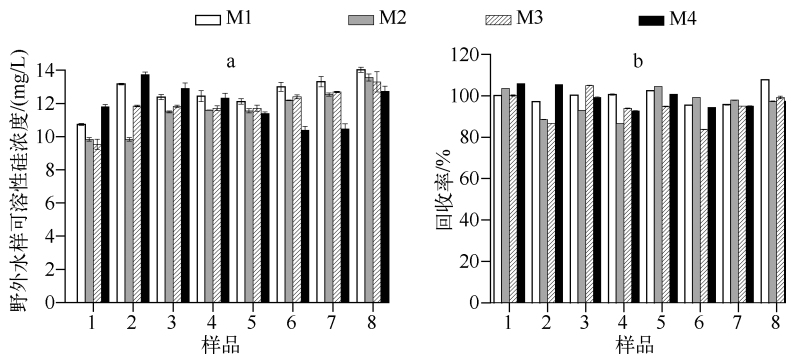


图5 4种方法测定的野外水样中的可溶性硅浓度(a)和加标回收率(b)

Fig. 5 Soluble silicon concentration of field samples(a) and recovery ratio with addition of standard silicon solution(b) determined by four methods

2.6 4种方法综合比较

根据以上结果,将4种方法的检测限、灵敏度、操作耗时、加标回收率误差范围、玻璃容器的影响等综合比较(表1),1,2,4-氨基萘酚磺酸还原-硅钼蓝法具有较高的稳定性和可操作性。

表1 4种方法的检测限、灵敏度、操作耗时、加标回收率误差范围和玻璃容器影响的对比
Tab. 1 Comparison of detection limits, sensitivity, operating time, recovery ratio and the effect of glass containers for four methods

方法	检测限/(mg/L)		灵敏度	加标回收率 误差范围	玻璃容器的影响	磷酸根离子的影响 (误差范围)	操作耗时
	下限	上限					
M1	0.05	20	高	100% ± 7.16%	无	100% ± 3.65%	15 min
M2	0.05	20	高	100% ± 13.41%	无	100% ± 2.59%	1.5 h
M3	0.01	10	高	100% ± 16.24%	无	100% ± 8.95%	3 h
M4	0.10	50	低	100% ± 7.32%	无	100% ± 7.14%	15 min

3 结论

4种可溶性硅的测定方法中1,2,4-氨基萘酚磺酸还原-硅钼蓝法(M1)灵敏度和准确性高,最适检测浓度范围为0.05~20 mg/L,可以作为常规水样检测中可溶性硅的测定方法;米吐尔还原-硅钼蓝法(M2)和抗坏血酸还原-硅钼蓝法(M3)灵敏度高但准确性低;硅钼黄法(M4)操作简单但灵敏度低。所使用的玻璃容器对4种方法测定结果没有影响。

4 参考文献

- [1] Haphey CM. Some physico-chemical investigations of stratification in abbot's pool, Somerset: the distribution of some dissolved substances. *Journal of Ecology*, 1970, **58**(3): 621-634.
- [2] Bailey-Watts AE. Planktonic diatoms and some diatom-silica relations in a shallow eutrophic Scottish loch. *Freshwater Biology*, 1976, **6**: 69-80.
- [3] Sommer U, Stabel HH. Silicon consumption and population density changes of dominant planktonic diatoms in lake constance. *Journal of Ecology*, 1983, **71**(1): 119-130.
- [4] Anderson NJ, Rippev B, Stevenson AC. Change to a diatom assemblage in a eutrophic lake following point source nutrient re-direction: a palaeolimnological approach. *Freshwater Biology*, 1990, **23**: 205-210.
- [5] Kilham P. A hypothesis concerning silica and the freshwater planktonic diatoms. *Limnology and Oceanography*, 1971, **16**(1): 10-18.
- [6] Winder M, Reuter JE, Schladow SG. Lake warming favours small-sized planktonic diatom species. *Proceedings of the Royal Society B*, 2009, **276**: 427-435.
- [7] Reynolds CS. Phytoplankton periodicity: the interaction of form, function and environmental variability. *Freshwater Biology*, 1984, **14**: 111-142.
- [8] Kilham SS, Theriot EC, Fritz SC. Linking planktonic diatoms and climate change in the large lakes of the Yellowstone ecosystem using resource theory. *Limnology and Oceanography*, 1996, **41**(5): 1052-1062.
- [9] Ruhland K, Paterson AM, Smol JP. Hemispheric-scale patterns of climate-related shifts in planktonic diatoms from North American and European lakes. *Global Change Biology*, 2008, **14**: 2740-2754.
- [10] 中华人民共和国行业标准,二氧化硅(可溶性)的测定,SL91.1—1994.
- [11] Liss PS, Spencer CP. An investigation of some methods used for the determination of silicate in sea water. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*, 1969, **49**: 589-601.
- [12] Armstrong FAJ. The determination of silicate in sea water. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*, 1951, **30**(10): 149-160.
- [13] Strickland JDH, Parsons TR. A practical handbook of seawater analysis. Ottawa: Fisheries Research Board of Canada, 1968: 67-68.

- [14] 中华人民共和国国家标准. 海洋监测规范, 第4部分: 海水分析. GB/T 17378.4—2007.
- [15] 地下水-硅酸的测定-硅钼蓝分光光度法, F-HZ-DZ-DXS-0080.
- [16] 中华人民共和国行业标准, 二氧化硅(可溶性)的测定, SL91.2—1994.
- [17] 李义, 禹海清, 董建芳等. 加标回收在水质分析中的应用及回收率计算方法. 岩矿测试, 2010, 29(5): 597-600.
- [18] 察冬梅. 浅议灵敏度、检出限和测定限. 大学化学, 2011, 26(4): 84-86.
- [19] 刘丽君, 张秀忠, 陆昆明. 水质分析中的检出限及其确定方法. 净水技术, 2003, (1): 37-39.
- [20] 叶与炳. 关于火电厂水汽中痕量硅测试方法的研究. 热力发电, 1993, (1): 5-8.
- [21] 任成忠, 毛丽芬. 加标回收实验的实施及回收率计算的研究. 工业安全与环保, 2006, 32(2): 9-11.
- [22] 罗勇, 綦心, 戴芳等. 从玻璃量器的化学性质谈使用单位提出的问题. 化学计量与分析技术, 2010, 9: 84-85.
- [23] Galhardo CX, Masini JC. Spectrophotometric determination of phosphate and silicate by sequential injection using molybdenum blue chemistry. *Analytica Chimica Acta*, 2000, 417(2): 191-200.
- [24] 郑本亨, 袁敏. 水中微量硅的硅钼蓝光度法测定——还原剂研究. 分析测试学报, 1998, 15(5): 78-80.