

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНИЯ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ И КОНДЕНСАТЕ

Кремний в природных водах находится обычно в виде коллоидальной кремневой кислоты, в виде различных форм гидратированного кремнезема, и только в щелочных водах одновременно с коллоидальным кремнеземом содержатся также ионы HSiO_3^- и SiO_3^{2-} . Наряду с гидратами кремнезема в водах иногда содержатся также и силикаты в коллоидальном состоянии.

Вопрос о соотношении различных форм кремнезема изучен очень слабо. Это соотношение зависит главным образом от рН среды. Например, в минеральных водах с $\text{pH} < 0,5$ кремневая кислота содержится в недиссоциированном состоянии в виде H_2SiO_3 ; с повышением рН увеличивается содержание в воде ионов HSiO_3^- и SiO_3^{2-} . Обычно содержание кремневой кислоты в природных водах незначительно и не превышает 25—50 мг/л [57, 90, 322, 463]. Лишь в водах термальных источников содержание кремневой кислоты достигает 150—200 мг/л. В таких случаях кремний определяют весовым методом в виде двуокиси кремния [6, 451].

В фарфоровой чашке на водяной бане почти досуха выпаривают 250—300 мл исследуемой воды. Затем чашку накрывают часовым стеклом и через ее носик осторожно вводят с помощью пипетки раствор HCl (1 : 1) до прекращения выделения пузырьков CO_2 , обмывают внутреннюю сторону стекла водой, снова выпаривают раствор на водяной бане досуха и оставляют стоять остаток на кипящей водяной бане в течение 2 час.

Высушенный остаток обрабатывают 10 мл HCl (1 : 1), накрывают часовым стеклом и оставляют на 3—5 мин, после чего, прибавив 100 мл дистиллированной воды, фильтруют осадок через небольшой беззольный фильтр. Осадок сначала промывают 1%-ной HCl , затем горячей водой до отрицательной реакции на хлорид-ионы.

Фильтр с осадком переносят во взвешенный платиновый тигель, озоляют, прокаливают при 800°C и взвешивают. Затем проверяют кремневую кислоту на чистоту, для чего к осадку добавляют 0,1—0,2 мл H_2SO_4 (1 : 1) и 1 мл 40%-ной HF , содержимое тигля выпаривают досуха, прокаливают и взвешивают тигель. Разность в весе — содержание двуокиси кремния в пробе.

Однако для массовых определений использование весового метода нецелесообразно. При содержании кремневой кислоты порядка 1—50 мг/л определение кремния проводят по желтому кремнемолибденовому комплексу. Некоторые авторы определяют кремний визуальным методом [6, 451], способом уравнивания или способом эталонных растворов. Эти методы обычно используют для массовых анализов в гидрохимических исследованиях либо по желтому кремнемолибденовому комплексу (менее чувствительный метод), либо по предложенному позднее синему восстановленному комплексу (более чувствительный метод).

Для ускорения процесса анализа визуальное колориметрирование по первому способу производилось не с натуральными стандартами, а с имитирующими цветными растворами пикриновой кислоты и хромовокислого калия. Однако в настоящее время ре-

комендуется сравнивать окраски, пользуясь только натуральными стандартами Na_2SiO_3 или Na_2SiF_6 , основные растворы которых стабильны в течение по крайней мере шести месяцев.

Приводим методику определения кремния в морских водах с использованием в качестве стандартного раствора силиката натрия. При содержании кремния в воде $>0,2$ мг/л определение проводят по желтому комплексу.

В цилиндры Несслера емкостью по 50 мл вливают пробы испытуемой воды. Затем последовательно во все пробы прибавляют по 1 мл подкисленного 10%-ного раствора молибдата аммония, который готовят смешением 9 мл 11%-ного раствора молибдата аммония с 1 мл 50%-ной (по объему) H_2SO_4 . Пробы закрывают стеклянными пробками и быстро перемешивают.

Через 20 мин сравнивают окраски в цилиндрах Генера или на фотоколориметре с эталонными растворами силиката натрия. Последние готовят разведением в цилиндрах Несслера 0,25; 0,50; 1,00; 2,00; 4,00 мл рабочего стандарта.

Для приготовления стандартного раствора в платиновом тигле осторожно сплавляют 1,07 г тонконзмельченного спектрально чистого горного хрусталя с 6 г химически чистой соды, плав выщелачивают в мерную колбу емкостью 1 л. Приготовленный таким образом раствор разбавляют еще в 10 раз дистиллированной водой; 1 мл полученного раствора содержит 50 мкг кремния. Цилиндры доливают до метки (50 мл) «бескремневой» морской или дистиллированной водой при работе с пресными водами. «Бескремневая» морская вода готовится из поверхностной морской воды, медленно профильтрованной через слой прокаленной окиси алюминия. Содержание кремния в «бескремневой» морской воде определяют методом добавок. Если стандарты приготовлены на морской воде, то вводить поправки на содержание солей не нужно. Для устранения мешающего влияния фосфат-ионов обычно используют неустойчивость фосфорномолибденового комплекса при $\text{pH } 1,6-2,0$.

Определению кремния в водах кроме P_2O_5 мешают ионы NH_4^+ , F^- (дают мутный раствор), $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, а также H_2O_2 , As_2O_3 , $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ предлагают экстрагировать смесью бутанола и этилацетата. Отрицательное влияние F^- -ионов устраняют прибавлением 20-кратного избытка борной кислоты. При определении кремния в окрашенных водах последние необходимо предварительно обесцветить коллоидальным осадком фосфата кальция следующим образом.

К 100 мл испытуемой воды, налитой в мерную колбу емкостью 200 мл, прибавляют 1 мл 2,5%-ного раствора Na_2HPO_4 , 1 мл 10%-ного раствора CaCl_2 и 1 мл 2,5%-ного раствора NH_4OH . Раствор доводят до 200 мл дистиллированной водой и после перемешивания оставляют на 20 мин.

В 100 мл фильтрата, отвечающего 50 мл испытуемой воды, определяют кремневую кислоту. Если этим методом полного обесцвечивания достичь не удастся, то дополнительно обрабатывают окислителем, для чего 100 мл фильтрата нагревают до кипения, прибавляют несколько миллилитров HCl (1 : 1) и немного персульфата аммония. Раствор кипятят до обесцвечивания и, если нужно, прибавляют еще персульфат аммония. После охлаждения в нем определяют содержание кремния по желтому или синему кремнемолибденовому комплексу. При содержании кремния в анализируемых водах <1 мг/л определение проводят по синему комплексу.

Носкова и Пика [942] определяли кремний в питьевой воде по синему кремнемолибденовому комплексу с использованием в качестве восстановителя соли Мора. При определении 0,1—0,8 мг/л

SiO_2 получаются хорошо воспроизводимые и достаточно точные результаты; при определении 0,01 мг/л SiO_2 ошибка $\pm 30\%$. Авторы указывают, что фосфаты в количестве 2,7—6,8 мг/л P_2O_5 определению кремния не мешают. Моррисон и Уилсон [927] при определении кремния в воде определяли оптическую плотность α - и β -кремнемолибденовой кислоты при 742 и 810 нм. Полученные авторами результаты свидетельствуют о возможности исключения различных источников ошибок путем подбора условий анализа. Для α -кремнемолибденовой кислоты наиболее подходящим восстановителем является SnCl_2 , для β -кремнемолибденовой кислоты — 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислота.

α -Кремнемолибденовая кислота нечувствительна к высоким концентрациям солей, но она неустойчива во времени и обладает высокой чувствительностью к фосфат- и хлорид-ионам.

β -Кремнемолибденовая кислота более чувствительна к высоким содержаниям солей, однако она малочувствительна (в присутствии винной или щавелевой кислот) к фосфат-ионам. Приводим методику определения кремния в воде по синему комплексу.

К 50 мл анализируемой воды в мерной колбе емкостью 100 мл добавляют 1 мл HCl (1 : 1) и 2 мл 10%-ного раствора молибдата аммония. Раствор в колбе перемешивают после добавления каждого реагента. Через 5 мин добавляют еще 1,5 мл 10%-ного раствора щавелевой кислоты, 2 мл восстановителя, перемешивают и разбавляют дистиллированной водой до метки.

Восстановитель готовят растворением 15 г бисульфита натрия, 0,5 г сульфита натрия и 0,25 г 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислоты в 100 мл воды. Через 1 мин определяют оптическую плотность раствора примерно при 815 нм. Содержание кремния находят по калибровочному графику. Вводят поправку на холстой опыт.

При определении микроколичеств кремния в высокочистой воде его предварительно концентрируют на анионите или определяют после экстракции кремнемолибденового восстановленного комплекса. Приводим методику определения кремния в конденсате пара с использованием экстракции кремнемолибденовой кислоты [179].

100 мл исследуемого раствора помещают в полиэтиленовую колбу и добавляют 2,5 мл 10%-ного молибдата аммония в 5%-ной H_2SO_4 . Через 10 мин добавляют 2,5 мл 28%-ного раствора винной кислоты и еще через 5 мин 2 мл восстановителя. Восстановитель готовят растворением в 100 мл воды 0,2 г 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислоты, 2,4 г сульфита натрия и 14 г метабисульфита калия. Переносят раствор в делительную воронку, добавляют 15 мл конц. H_2SO_4 и 25 мл изоамилового спирта. Органическую фазу отделяют и переносят в колбу емкостью 25 мл, разбавляют до метки органическим растворителем и измеряют оптическую плотность при 800 нм. Содержание кремния находят по калибровочному графику.

При определении кремния в морской воде было установлено, что соли изменяют интенсивность окраски кремнемолибденовой кислоты [1008]. Зависимость между оптической плотностью и содержанием солей в растворе установлена Бином [666].

Для исключения ошибки при определении кремния в морской воде ряд авторов рекомендует готовить растворы для построения калибровочных графиков на морской воде, содержащей минималь-

ное количество кремния и обладающей той же соленостью, что и анализируемая вода [89].

Разработана методика спектрального определения очень малых количеств кремния в природных и промышленных водах в дуге переменного тока [218]. Количественный анализ проводится по методу «трех эталонов». Градуировочные графики, по которым велось определение кремния, строились для каждой пластинки по трем эталонам в координатах $s - \lg c$ (c — концентрация кремнезема в растворе). Каждая аналитическая линия использовалась только в области нормальных почернений, при этом графики получались прямолинейными.

Почернения измеряли на микрофотометре МФ-2. Линия Si 2516,123 Å применялась при анализе в интервале концентраций кремнезема $7 \cdot 10^{-7} \div 1 \cdot 10^{-5}$ г/мл. Линия 2519,207 Å — при концентрациях $5 \cdot 10^{-5} \div 3 \cdot 10^{-4}$ г/мл SiO₂. Кроме того, с успехом использовались линии: 2881,576 Å (интервал концентраций $1,5 \cdot 10^{-6} \div 1 \cdot 10^{-5}$ г/мл SiO₂) и 2506,899 Å ($3 \cdot 10^{-6} \div 2 \cdot 10^{-5}$ г/мл SiO₂). Определение концентраций меньших, чем $7 \cdot 10^{-7}$ г/мл, велось по линиям кремния 2516,123 и 2881,578 Å. Абсолютная чувствительность количественных определений составляет $4 \cdot 10^{-8}$ г кремния, нанесенного на электроды. Стандартная ошибка $\pm 11\%$.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНИЯ В КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Большинство существующих в настоящее время методов определения кремния в кремнийорганических соединениях предусматривает предварительную полную минерализацию анализируемого соединения. Минерализация вещества с целью перевода атома кремния из его элементоорганической связи в ионное состояние достигается различными методами, становясь тем более простой, чем более полярной является связь. Для кремнийорганических соединений минерализация вещества требует химической обработки в жестких условиях. Только в случае соединений, в которых кремний связан с углеродом посредством других атомов, кремний переводится в соединение с полностью ионогенными связями при действии мягких агентов — воды, водных растворов щелочей и кислот. Однако следует отметить, что эти соединения относятся к числу кремнийорганических соединений условно.

Методы разложения кремнийорганических соединений могут быть основаны на различных принципах: гидролитическом расщеплении, мокром окислении, разложении сухим способом и сжигении.

Методы определения кремния, основанные на гидролитическом расщеплении кремнийорганических соединений. Многие кремнийорганические соединения подвергаются гидролитическому расщепле-