

董学林, 何海洋, 储添, 等. 封闭酸溶-硅钼蓝比色分光光度法测定地质样品中的硅[J]. 岩矿测试, 2019, 38(5): 575–582.
DONG Xue-lin, HE Hai-yang, CHU Qin, et al. Determination of Silica in Geological Samples by Silicon-Molybdenum Blue Spectrophotometry Using High-pressure Acid Digestion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(5): 575–582.

[DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201708230132]

封闭酸溶-硅钼蓝比色分光光度法测定地质样品中的硅

董学林^{1,2,3}, 何海洋^{1,2}, 储添¹, 宋洲^{1,2}

(1. 湖北省地质实验测试中心, 湖北 武汉 430034;
2. 国土资源部稀土稀有稀散矿产重点实验室, 湖北 武汉 430034;
3. 华中科技大学化学与化工学院, 湖北 武汉 430074)

摘要: 由于聚合态的硅酸无法与钼酸根定量络合, 采用硅钼蓝比色分光光度法测定地质样品中的硅, 其关键在于如何将固体试样消解制备成溶液且保证硅酸全部以单分子状态存在。本文以氢氟酸-硝酸封闭酸溶消解地质样品, 使样品中的硅完全转化为氟硅酸稳定存在于溶液中; 再加入硼酸和钼酸铵, 使过量的氢氟酸与硼酸生成稳定的BF₄⁻配离子, 此步骤代替了蒸干赶除氢氟酸, 从而避免了赶酸过程中硅与氟离子转化为气态SiF₄而挥发损失, 在钼酸铵作用下, 硅则充分转变为硅钼杂多酸。在显色过程中通过加入丙酮显著提高了硅钼黄的稳定性, 且在一定程度上增加了吸光度, 从而改善了硅钼蓝分光光度法测定硅的显色效果。该方法避免了常规碱熔消解样品后在酸化过程中硅酸易聚合、引入大量熔剂造成空白偏高等问题, 经岩石、土壤、沉积物和石英岩国家标准物质分析验证, SiO₂测试结果准确且重现性好(RSD<1%, n=10), 适用于一般地质样品中硅的快速、准确分析。

关键词: 岩石; 土壤; 沉积物; 硅; 氢氟酸-硝酸酸溶; 密闭消解; 分光光度法
要点:

- (1) 采用硝酸-氢氟酸封闭酸溶能有效分解地质样品且不造成硅的损失。
- (2) 避免了硅酸聚合而造成无法显色的问题。
- (3) 加入丙酮显著改善了硅钼黄显色的稳定性。

中图分类号: S151.93; O657.31 **文献标识码:** B

地质样品中硅的测定方法有很多, 包括重量法^[1-3]、容量法^[3-5]、分光光度法^[6-9]以及电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)^[10-12]、X射线荧光光谱(XRF)^[13-16]等大型仪器分析方法。在重量法中, 经典的盐酸两次脱水重量法准确度极高, 可作为仲裁分析方法, 但是其手续十分繁琐, 目前在例行分析中已少有应用; 聚环氧乙烷凝聚重量法和动物胶凝聚重量法则是当前硅酸盐岩石SiO₂测定的国家标准方法(GB/T 14506.3—2010), 但是为保证结果准确度, 需要对滤液中的硅进行回收测定, 手续比较麻烦, 流程

时间长, 也不利于大量样品的快速测定。氟硅酸钾容量法操作较重量法简便、快速, 对含氟试样的分析尤其简便, 但是其沉淀条件严格不易掌握, 且受铝、钛干扰, 因此该法采用率不高。应用ICP-OES、XRF对地质样品中包括硅在内的主次量元素同时测定的方法目前也有长足发展, 但是其成本较高, 局限于实验室检测, 难以实现野外作业以及在小型实验室应用。分光光度法也是常用的分析硅的方法, 其操作简便、快速、准确度较好, 且仪器简单成本低, 因此在野外作业以及一般小型实验室得到广泛的使用。

收稿日期: 2018-06-23; **修回日期:** 2018-09-28; **接受日期:** 2019-07-16

基金项目: 国家重点研发计划项目“重点领域急需化学成分量标准物质研究”(2016YFF0201103); 国土资源公益性行业科研专项“典型金属矿选冶样品及小取样量分析方法研究”(201211056)

作者简介: 董学林, 硕士, 工程师, 从事岩矿分析和环境分析工作。E-mail: dongxlin109@126.com。

目前测定硅常用的分光光度法包括硅钼黄法和硅钼蓝法,由于硅钼黄不够稳定,在实际测定中普遍使用的是硅钼蓝法^[1]。硅钼蓝比色分光光度法是利用未聚合的硅酸与钼酸根离子在一定条件下可以定量生成杂多酸的络合反应,显色后进行比色测定。由于聚合态的硅酸无法与钼酸根定量络合,因此采用硅钼蓝法的关键在于如何将固体试样消解制备成溶液且保证硅酸全部以单分子状态存在。目前有关地质样品的消解方法主要有敞口/封闭酸溶以及碱熔融^[1,17~24]。碱熔融法通过利用化学能和热能来裂解样品的原始矿物相,是一种非常有效的完全分解地质样品的方法,也是当前测定地质样品中硅含量的主要分解方法。碱熔分解样品时,为避免在酸化过程中硅酸的聚合,常常采用减少称样量和大体积稀释的办法来降低硅酸的浓度,但这样制备的溶液稀释倍数大,不适合开展其他项目的分析;同时熔融需要使用大量的熔剂(如过氧化钠),容易引入流程空白,造成检出限偏高。

酸溶消解也是地质样品分析常用的消解方法,以敞口常压或者封闭加压的方式,通过氢氟酸与其他一些无机酸共同使用,可以有效地分解绝大部分硅酸盐矿物,因此被广泛应用于地质样品的分析,特别是密闭消解可以达到更高的分解温度从而大大提升对样品的消解能力,可以十分有效地溶解出包括稀土以及Nb、Ta、Zr、Hf等高场强元素,同时由于溶样过程中处于封闭的环境,易挥发的元素并不会出现损失,而使用的各类酸试剂也在封闭系统内反复回流循环,因此可以使用很小剂量的试剂即可完成样品的分解,极大地减小了由试剂引入的空白,因此成为地质样品多元素同时分析有效的消解技术之一。采用密闭消解时样品中的硅与氢氟酸反应后以氟硅酸形式存在于溶液中,但是为避免过量的氢氟酸腐蚀仪器设备,通常需要加入高沸点酸(如硝酸、高氯酸)在电热板上蒸干而赶除氢氟酸,在此过程中硅转化为气态的SiF₄而挥发损失,因此不适合硅的测定。

本文提出在采用氢氟酸-硝酸密闭消解地质样品后,通过加入硼酸,使过量氢氟酸中的氟生成稳定的BF₄⁻配离子,从而不需要蒸干赶除过量氢氟酸即可避免在比色测定时氢氟酸对比色皿的腐蚀而造成测量误差,样品中的硅则以可溶性氟硅酸形式完全保留于溶液中且保持稳定而不发生聚合,从而实现了采用硅钼蓝比色分光光度法快速测定样品中硅的含量。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

梅特勒 XA105 电子天平(瑞士 Mettler Toledo 公司):精度为 0.01mg;紫外/可见分光光度计 A360 [翱艺仪器(上海)有限公司]。

二氧化硅标准工作溶液(200μg/mL)。称取 0.2000g 经 1000℃ 灼烧 1h 并冷却至室温的基准二氧化硅,置于加有 3~4g 无水碳酸钠-无水碳酸钾混合溶剂的铂坩埚中,混匀,再覆盖 1g 混合熔剂,加盖。将其置于马弗炉内,由低温升至 950℃ 并保持 20min,取出冷却。然后置于 250mL 聚四氟乙烯烧杯内用热水浸取熔块,微沸 1min,至熔块全部溶解,溶液清亮。冷却至室温后将其转入 1000mL 容量瓶内,定容,摇匀,于聚乙烯试剂瓶中储存。

钼酸铵溶液(50g/L);抗坏血酸溶液(10g/L)。

硝酸:优级纯,再经亚沸蒸馏净化;氢氟酸:优级纯;硼酸、盐酸均为分析纯;实验用水为 Milli-Q 超纯水。

1.2 实验方法

1.2.1 样品试液的制备

准确称取 10mg 样品(精确至 0.01mg)于带钢套密闭消解罐的聚四氟乙烯内衬坩埚中,加水润湿样品后,加入 0.5mL 氢氟酸、0.5mL 硝酸,盖紧内盖,将四氟乙烯内衬放入钢套内,拧紧外盖。在 180℃ 烘箱中密闭消解 16h,取出,自然冷却。打开密闭消解罐,溶液转至塑料瓶中,加入 5mL 2% 硼酸溶液,摇匀后放置 30min~1h,以水定容至 100mL,充分摇匀,所得溶液为样品试液。

1.2.2 显色及测量

分取 10mL 样品溶液于 100mL 容量瓶中,依次加入 6mL 1mol/L 盐酸、5mL 丙酮、20mL 去离子水、8mL 钼酸铵溶液,摇匀,放置 10~15min。依次加入 20mL 6mol/L 的盐酸、20mL 去离子水和 5mL 抗坏血酸溶液,以去离子水定容,摇匀,放置 10~15min。于波长 680nm 处,以 0.5cm 比色皿,空白溶液作参比测量其吸光度。

标准系列含 SiO₂ 分别为 200、400、600、800、1000 μg。

2 结果与讨论

采用硅钼蓝分光光度法测定地质样品中的硅,关键在于防止样品试液中硅酸聚合,同时需要控制显色条件,保证显色稳定性。本文对显色剂、还原剂的用量以及硅钼杂多酸稳定性条件等进行了考察,

确定了最佳分析条件。为保证条件试验时的试验对象与实际样品溶液基体的一致性,采用试液制备方法对分析纯的 SiO_2 粉末进行制备后进行条件试验。通过标准物质对方法的准确度、精密度等各方面进行了确认,并成功应用于实际样品分析。

2.1 显色剂的用量

在实验方法其他条件不变的情况下,分别加入1、2、5、8、10mL 钼酸铵溶液进行显色测定,结果见图1。50g/L 的钼酸铵溶液加入量少于5mL时,吸光度严重偏低,表明显色剂加入量不足;加入量为5~10mL时,测定吸光度基本保持稳定,而加入量超过10mL以后吸光度反而有略微降低的趋势,这可能是由于大量的钼酸铵影响溶液酸度的结果^[25]。最终选择50g/L 钼酸铵溶液加入量为8mL,以保证显色需要,亦避免浪费。

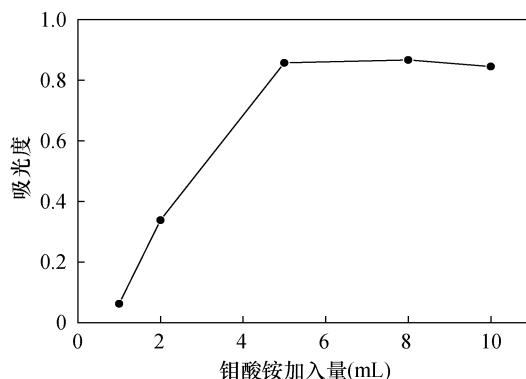


图1 钼酸铵溶液加入量对吸光度测定的影响

Fig. 1 Effect of the amount of ammonium molybdate added for the absorbance

2.2 还原剂及其用量的选择

光度法测定硅的基本原理是硅酸在酸性溶液中与钼酸铵生成黄色的可溶性硅钼杂多酸 $\text{H}_8[\text{Si}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$,若直接对硅钼黄进行比色测定即为硅钼黄分光光度法,但是硅钼黄不够稳定,灵敏度也不高,若采用还原剂将硅钼杂多酸还原为蓝色的硅钼杂多酸再比色测定,即为硅钼蓝分光光度法。可将硅钼杂多酸还原的试剂有很多,如硫脲、硫酸亚铁铵、抗坏血酸等^[8~9,25],从还原产物的稳定性、反应条件的适应性等方面综合考虑,抗坏血酸优于其他还原剂^[25]。对抗坏血酸的加入量优化结果(图2)表明,当10g/L的抗坏血酸溶液加入量低于5mL,还原反应进行不完全;当抗坏血酸溶液加入量为5mL时可满足还原的需要;继续增加抗坏血酸溶液发现,用量为5~10mL时还原产物的吸光度差别

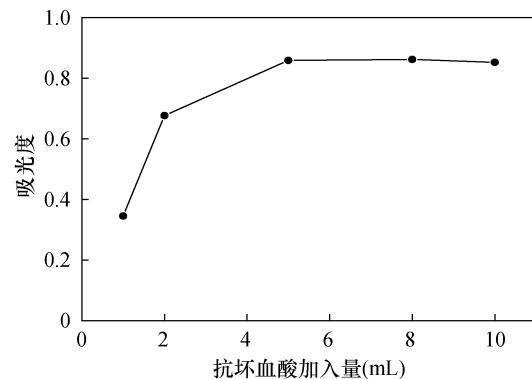


图2 抗坏血酸加入量对吸光度的影响

Fig. 2 Effect of the amount of ascorbic acid added for the absorbance

不大,因此10g/L 抗坏血酸溶液的实验用量选定为5mL。

2.3 显色体系中硅钼杂多酸稳定性的控制

决定硅钼蓝显色完全和稳定的主要因素是保证硅钼黄的显色完全并保持稳定。硅酸与钼酸铵反应后生成的黄色硅钼杂多酸有 α -硅钼酸和 β -硅钼酸两种形态, β -硅钼酸被还原成硅钼蓝后的测定灵敏度比 α -硅钼酸高得多^[24]。 α -硅钼酸和 β -硅钼酸在溶液中的存在量与溶液的酸度、温度和放置时间有关。在酸度较高的溶液中,可以迅速生成 β -硅钼酸,但是在室温下也会缓慢地不可逆地变成较稳定的 α -硅钼酸,温度增高可以加快其转化速度。已有研究^[24~26]报道了在溶液中加入乙醇、丙酮等有机试剂,可以提高 β -硅钼酸的稳定性。本文选择加入丙酮来控制硅钼黄稳定性,并实验对比了是否加入丙酮对吸光度及显色稳定性的影响,结果(表1)表明加入丙酮在一定程度上提高了吸光度,从而改善了硅钼蓝光度法测定硅的显色效果,并且至少在5h以内能够保证硅钼黄稳定,而不影响后续硅钼蓝显色测定;不加入丙酮,若加入钼酸铵溶液后放置5h再对硅钼黄进行还原成硅钼蓝,则吸光度可降低约17%。

表1 丙酮对硅钼黄稳定性的影响

Table 1 Effect of acetone on the stability of silico molybdenum yellow

硅钼黄显色时间	吸光度	
	加丙酮	不加丙酮
15min	0.726	0.680
5h	0.725	0.562

在室温条件下,通过加入丙酮控制硅钼黄稳定性,以抗坏血酸还原硅钼黄为硅钼蓝后,在15min~5h时间内对溶液进行吸光度测定以考察硅钼蓝显色的稳定性,在此时间段内吸光度保持一致,表明该显色体系至少在5h内可保证硅钼蓝稳定。

2.4 样品消解条件的优化

用水润湿试样后以氢氟酸分解矿样,如果控制加热条件,即使在一定程度的加热蒸发情况下二氧化硅可以不致损失或损失量极微,因此可以采用含氢氟酸体系消解样品后实现硅的准确测定^[24,27~29]。采用氢氟酸-硝酸混合酸密闭消解地质样品,氢氟酸的用量对分析结果准确度有很大影响。本文试验了不同氢氟酸用量对水系沉积物实验室内部质控样43GRD-37(SiO₂参考值69.29%)分析结果的影响(图3)。当氢氟酸加入量为0.1~0.5mL时,测定结果随氢氟酸用量的增加而更接近标准值,当氢氟酸用量少于0.2mL时,甚至在样品消解液中可以明显观察到絮状沉淀;当氢氟酸用量达到0.5~1mL时,分析结果与参考值吻合较好,故选择氢氟酸加入量为0.5mL,既可以保证样品的完全消解,也避免了试剂的浪费。

2.5 氢氟酸-硼酸体系下硅酸的稳定性

硅酸在酸性溶液中会逐渐聚合,以双分子聚合物、三分子聚合物等多种聚合状态存在,然而高聚合状态的硅酸不能与钼酸盐形成黄色硅钼杂多酸,因此,防止硅酸聚合是光度法测定硅的关键。在常规碱熔体系下,大体积稀释或“反酸法”是常用的防止硅酸聚合的手段^[25];也有文献报道可以采用在酸性溶液中加入氟化物使聚合硅酸变成氟硅配离子而解聚^[30~31]。在本文中,氢氟酸-硝酸密闭消解使样品中的硅生成可溶性的氟硅酸稳定存在于溶液中而不

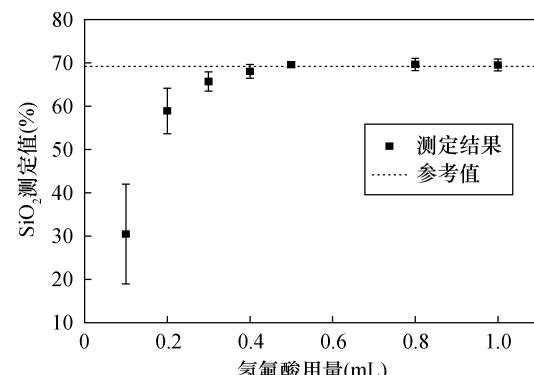


图3 氢氟酸用量对SiO₂测定结果的影响

Fig. 3 Effect of hydrofluoric acid dosage on the determination results of SiO₂

发生硅酸的聚合,随后加入硼酸和钼酸铵,过量的氟离子与硼酸生成稳定的BF₄⁻配离子,氟硅酸则充分转变为硅钼杂多酸。为验证该体系下硅酸的稳定性,将制备的实验室内部质控样43GRD-37试液分别放置0.5、2、12、24、72h后再进行比色测定,SiO₂的测定结果没有发生明显变化,测定值分别为69.74%、69.48%、69.63%、69.24%、69.84%,均与其参考值69.29%吻合,表明该方法制备得到的样品溶液至少在0.5~72h内可保持稳定。

2.6 标准物质和实际样品的分析

为评价该方法的准确性以及对地质样品的适用性,对主要的地质样品类型包括岩石、土壤和沉积物均进行了国家一级标准物质验证。分别选择了GBW07104(鞍山岩石)、GBW07426(土壤)、GBW07320(GSD-22,西藏地区沉积物)、GBW07487(成矿区带沉积物),以及高纯石英砂样品GBW07837进行了测试,分析结果见表2。采用该方法对样品进行10次平行分析,SiO₂测定结果均

表2 标准物质SiO₂分析结果

Table 2 Analytical results of SiO₂ in reference materials

标准物质编号	SiO ₂ 含量(%)						RSD(%)
	认定值		10次测定值		测定平均值		
GBW07104 (岩石)	60.62	61.31	59.95	60.46	60.64	60.91	0.69
		60.58	60.28	60.21	60.99	60.99	
GBW07426 (土壤)	60.01	59.21	60.2	59.51	59.04	59.88	0.78
		59.81	60.22	60.34	59.27	60.06	
GBW07320 (沉积物)	63.01	62.79	62.91	63.48	63.08	63.02	0.29
		63.09	62.91	63.08	63.02	63.02	
GBW07487 (沉积物)	75.24	74.39	74.61	74.34	74.57	74.98	0.99
		75.34	74.63	74.57	76.68	74.05	
GBW07837 (石英砂)	99.18	100.00	99.47	99.69	98.87	98.33	0.56
		99.04	99.56	99.54	98.94	100.11	

与认定值吻合,且相对标准偏差(RSD)均在1%以下,表明该方法可以普遍应用于岩石、土壤、沉积物等地质样品中硅的测定。

该方法也被成功应用于分析实际样品,如对两件稀土矿石样品中的硅进行了测试, SiO_2 测定结果分别为55.93%、36.21%,与经典的重量法测定结果(56.36%、36.15%)吻合较好。

3 结论

本文采用氢氟酸-硝酸封闭酸溶消解地质样品,可以保证样品中的硅完全溶出,且以可溶性的氟硅酸稳定存在于样品溶液中而不发生硅酸的聚合。过量使用的氢氟酸中的氟,通过加入硼酸而转化为稳定的配离子 BF_4^- ,避免了比色时氢氟酸对比色皿的腐蚀而造成的测量误差。在硅钼黄显色过程中,加入丙酮可以显著提高硅钼黄的稳定性,且能在一定程度上增加吸光度,从而改善了硅钼蓝分光光度法测定硅的显色效果。在该体系下试液中的硅酸不聚合,显色快速且稳定,重现性很好,长时间放置亦不影响测试,有利于大批量样品测试。

通过验证,岩石、土壤、沉积物以及石英砂标准物质中 SiO_2 的测定结果均与认定值吻合,表明本方法准确可靠,适用于一般地质样品中硅的快速、准确分析。

4 参考文献

- [1] 岩石矿物分析编委会. 岩石矿物分析(第四版 第一分册)[M]. 北京: 地质出版社, 2011: 8-17.
The Editorial Committee of Rock and Mineral Analysis. Rock and Mineral Analysis (Fourth Edition: Volume I) [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2011: 8-17.
- [2] 刘建国, 王粤新. 重量法测定岩石矿物中二氧化硅的几种凝聚剂[J]. 岩矿测试, 1994, 13(2): 134-136.
Liu J G, Wang Y X. Coagulating agents for gravimetric determination of silica in rocks and minerals[J]. Rock and Mineral Analysis, 1994, 13(2): 134-136.
- [3] 张志刚, 杨淑珍, 黄友芬. 硅酸盐环境标准参考物质中硅的定值方法——氟硅酸钾容量法[J]. 环境科学, 1990, 11(5): 48-52.
Zhang Z G, Yang S Z, Huang Y F. Volumetric method for silicon determination in certified reference silicates - potassium silicofluoride volumetry[J]. Chinese Journal of Environmental Science, 1990, 11(5): 48-52.
- [4] 严海, 段家华, 马林泽. 碱熔-氟硅酸钾容量法测定钒钛高炉渣中二氧化硅的含量[J]. 昆明冶金高等专科学校学报, 2014, 30(1): 10-14.
Yan H, Duan J H, Ma L Z. Alkali fusion - potassium fluorosilicate volumetric determination of silica content in slag with vanadium and titanium[J]. Journal of Kunming Metallurgy College, 2014, 30(1): 10-14.
- [5] 王艳红, 张瑞峰. 酸溶-氟硅酸钾容量法测定锌铝硅合金中硅[J]. 有色矿冶, 2018, 34(1): 65-67.
Wang Y H, Zhang R F. Determination of silicon in zinc-aluminum-silicon alloy by acid solution - fluosilicate capacity[J]. Non-Ferrous Mining and Metallurgy, 2018, 34(1): 65-67.
- [6] Archer F A, Jr K W S. Spectrophotometric determination of silicon in bismuth borosilicate glass by flow injection[J]. Analytica Chimica Acta, 1992, 262(2): 243-251.
- [7] 高立红, 周凯红, 王燕霞, 等. 硅钼蓝分光光度法测定氟化稀土中二氧化硅[J]. 冶金分析, 2017, 37(4): 57-61.
Gao L H, Zhou K H, Wang Y X, et al. Determination of silicon dioxide in rare earth fluoride by silicomolybdic blue spectrophotometry[J]. Metallurgical Analysis, 2017, 37(4): 57-61.
- [8] 白小叶, 褚晓君. 硅钼蓝分光光度法测定铬铁矿石中的二氧化硅[J]. 有色矿冶, 2016, 32(4): 51-53.
Bai X Y, Chu X J. Determination of silicon in chromite by using silicomolybdenum blue spectrophotometry[J]. Non-Ferrous Mining and Metallurgy, 2016, 32(4): 51-53.
- [9] 洪达峰. 硅钼蓝分光光度法测定高岭土中二氧化硅[J]. 冶金分析, 2017, 37(10): 59-64.
Hong D F. Determination of silicon dioxide in kaolin by silicon molybdenum blue spectrophotometry[J]. Metallurgical Analysis, 2017, 37(10): 59-64.
- [10] 王琰, 孙洛新, 张帆, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定含刚玉的铝土矿中硅铝铁钛[J]. 岩矿测试, 2013, 32(5): 719-723.
Wang Y, Sun L X, Zhang F, et al. Determination of Si, Al, Fe and Ti in bauxite by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(5): 719-723.
- [11] 赵良成, 郭秀平, 胡艳巧, 等. 碳酸钠碱熔-电感耦合等离子体发射光谱法测定石墨中的常量元素硅铝钙镁铁钛锰磷[J]. 岩矿测试, 2015, 34(3): 308-313.
Zhao L C, Guo X P, Hu Y Q, et al. Simultaneous determination of major elements Si, Al, Ca, Mg, Fe, Ti, Mn and P in graphite by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry with sodium carbonate fusion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2015, 34(3): 308-313.

- [12] 黄超冠,蒙义舒,郭焕花,等.过氧化钠碱熔-电感耦合等离子体发射光谱法测定钛铝合金中的铬铁钼硅[J].岩矿测试,2018,37(1):30-35.
Huang C G, Meng Y S, Guo H H, et al. Determination of chromium, iron, molybdenum and silicon in Ti-Al alloy by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry with sodium peroxide alkali fusion [J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(1): 30-35.
- [13] 王梅英,李鹏程,李艳华,等.蓝晶石矿中氟钠镁铝硅铁钛钾钙元素的X射线荧光光谱分析[J].岩矿测试,2013,32(6):909-914.
Wang M Y, Li P C, Li Y H, et al. Analysis of F, Na, Mg, Al, Si, Fe, Ti, K, and Ca in cyanite ores by X-ray fluorescence spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(6): 909-914.
- [14] 褚宁,李卫刚,蒋晓光,等.熔融制样波长色散X射线荧光光谱法测定白云石中钙镁硅铁铝[J].岩矿测试,2014,33(6):834-838.
Chu N, Li W G, Jiang X G, et al. Determination of calcium, magnesium, silicon, iron and aluminum in dolomite by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation [J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(6): 834-838.
- [15] 赵伟,夏传波,姜云,等.X射线荧光光谱法测定透辉石中氧化钙、氧化镁和二氧化硅[J].冶金分析,2018,38(3):29-34.
Zhao W, Xia C B, Jiang Y, et al. Determination of calcium oxide, magnesium oxide and silicon dioxide in diopside by X-ray fluorescence spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2018, 38(3): 29-34.
- [16] 李可及.熔融制样X射线荧光光谱法测定岩盐中的主要成分[J].岩矿测试,2016,35(3):290-294.
Li K J. Determination of major components in rock salt by X-ray fluorescence spectrometry with sample fusion [J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(3): 290-294.
- [17] 凌进中.硅酸盐岩石的分解方法[J].岩矿测试,1988,7(4):317-323.
Ling J Z. Decomposition of silicates [J]. Rock and Mineral Analysis, 1988, 7(4): 317-323.
- [18] Yu Z, Robinson P, Mcgoldrick P. An evaluation of methods for the chemical decomposition of geological materials for trace element determination using ICP-MS [J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2001, 25(2-3):199-217.
- [19] 李献华,刘颖,涂湘林,等.硅酸盐岩石化学组成的ICP-AES和ICP-MS准确测定:酸溶与碱熔分解样品方法的对比[J].地球化学,2002,31(3):289-294.
Li X H, Liu Y, Tu X L, et al. Precise determination of chemical compositions in silicate rocks using ICP-AES and ICP-MS: A comparative study of sample digestion techniques of alkali fusion and acid dissolution [J]. Geochimica, 2002, 31(3): 289-294.
- [20] Cotta A J B, Enzweiler J. Classical and new procedures of whole rock dissolution for trace element determination by ICP-MS [J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2012, 36(1): 27-50.
- [21] García de Madinabeitia S, Sánchez Lorda M E, Ibarguchi J I G. Simultaneous determination of major to ultratrace elements in geological samples by fusion-dissolution and inductively coupled plasma mass spectrometry techniques [J]. Analytica Chimica Acta, 2008, 625(2): 117-130.
- [22] Okina O, Lyapunov S, Avdosyeva M, et al. An investigation of the reliability of HF acid mixtures in the bomb digestion of silicate rocks for the determination of trace elements by ICP-MS [J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2016, 40(4): 583-597.
- [23] 黎卫亮,程秀花,余娟,等.高压密闭酸溶-电感耦合等离子体质谱法测定花岗闪长岩中的微量锆[J].岩矿测试,2016,35(1):32-36.
Li W L, Cheng X H, Yu J, et al. Determination of trace zirconium in granodiorite by inductively coupled plasma-mass spectrometry with sealed acid digestion at high pressure [J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(1): 32-36.
- [24] 赵中一,何应律.岩石矿物分析导论[M].武汉:中国地质大学出版社,1993.
Zhao Z Y, He Y L. Introduction to Rock and Mineral Analysis [M]. Wuhan: China University of Geosciences Press, 1993.
- [25] 杨朝帅,周建辉,孔幸花,等.硅钼蓝光度法测定萤石及其精矿中二氧化硅的含量[J].冶金分析,2012,32(7):59-62.
Yang C S, Zhou J H, Kong X H, et al. Silicon-molybdenum blue spectrophotometric determination of silica in fluorite and its concentrate [J]. Metallurgical Analysis, 2012, 32(7): 59-62.
- [26] 沙德仁.提高硅钼黄比色溶液稳定性的研究[J].玻璃纤维,2010(4):18-28.
Sha D R. Study of improving the stability of colorimetric solution of silicon molybdenum yellow [J]. Fiber Glass, 2010(4): 18-28.
- [27] Uchida H, Uchida T, Iida C. Determination of major and minor elements in silicates by inductively coupled plasma

- emission spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1979, 108:87–92.
- [28] 俞超,蒋增辉,汪永喜,等. 氢氟酸溶解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定海绵钛中硅、铁、锰及镁[J]. 分析化学,2013,41(11):1782–1783.
Yu C, Jiang Z H, Wang Y X, et al. Determination of Si, Fe, Mn, Mg in sponge titanium dissolved in HF acid by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2013, 41 (11):1782–1783.
- [29] 胡革新,肖葵,王向东,等. 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定高碳铬铁中硅锰磷[J]. 岩矿测试,2014,33(2):208–211.
Hu D X, Xiao K, Wang X D, et al. Determination of silicon manganese and phosphorus in high carbon –
- chrome iron by inductively coupled plasma – atomic emission spectrometry after microwave digestion [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2014, 33(2):208–211.
- [30] 张建珍,王锦荣,刘家齐. 聚合硅酸解聚-硅钼蓝分光光度法测定矿石中二氧化硅[J]. 冶金分析,2010, 30(9):65–69.
Zhang J Z, Wang J R, Liu J Q. Determination of silicon dioxide in ore by polymerized silicic acid depolymerization – molybdate blue spectrophotometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2010, 30(9):65–69.
- [31] 赵玲,李胜生,冯永明,等. 氟化物解聚快速测定铁矿石中二氧化硅[J]. 安徽地质,2012,22(4):305–307.
Zhao L, Li S S, Feng Y M, et al. Quick determination of SiO₂ in iron ore by fluoride depolymerization [J]. *Geology of Anhui*, 2012, 22(4):305–307.

Determination of Silica in Geological Samples by Silicon – Molybdenum Blue Spectrophotometry Using High – pressure Acid Digestion

DONG Xue-lin^{1,2,3}, HE Hai-yang^{1,2}, CHU Qin¹, SONG Zhou^{1,2}

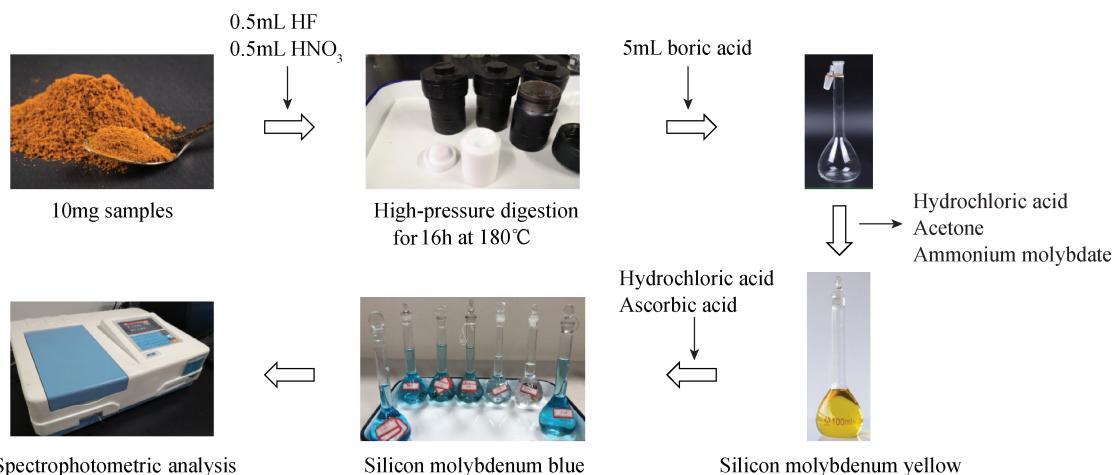
(1. Hubei Province Geological Experimental Testing Center, Wuhan 430034, China;

2. Key Laboratory of Rare Mineral, Ministry of Land and Resources, Wuhan 430034, China;

3. School of Chemistry Engineering, Huazhong University of Science & Technology, Wuhan 430074, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Geological samples can be digested by nitric acid – hydrofluoric acid under high – pressure without loss of silicon.
- (2) Silicon could be completely converted to silicon – molybdenum yellow because the polymerization of silicic acid was avoided.
- (3) The stability of silicon – molybdenum yellow was significantly improved by adding acetone.



ABSTRACT

BACKGROUND: Polymerized silicic acid cannot be quantitatively complexed with molybdate in geological sample, therefore the silicon is determined by silicon – molybdenum blue colorimetric spectrophotometry. The key of this method is how to digest the solid sample to prepare a solution and ensure that the silicic acid occurs as a single molecule.

OBJECTIVES: To completely digest the geological samples by high – pressure acid digestion without loss of silicon and polymerization of silicic acid. To improve the stability of silicon – molybdenum yellow by adding a stabilizing agent.

METHODS: Hydrofluoric acid – nitric acid was used to digest the geological samples, so that the silicon in the sample was completely converted into fluorosilicic acid and was stably present in the solution. Boric acid and ammonium molybdate were added to make the excess hydrofluoric acid and boric acid to form stable BF_4^- dosing ion, which replaced the evaporation and removal of hydrofluoric acid, thus avoiding the volatilization loss of silicon and fluoride ions converted into gaseous SiF_4 during the acid removal process. Under the action of ammonium molybdate, silicon was fully converted into silicon molybdenum heteropolyacids. In the color development process, the stability of silicon – molybdenum yellow was significantly improved by adding acetone, and the absorbance was increased to some extent, thereby improving the color development effect of silicon by silicon – molybdenum blue spectrophotometry.

RESULTS: The method avoided the problem that the silicic acid was easy to be polymerized during the acidification process when using the conventional alkali fusion digestion. A large amount of flux was introduced to cause a high blank. The validity of the method was evaluated by analyses of rock, soil, sediment and quartzite reference materials. The results of SiO_2 were in good agreement with certified values and the relative standard deviation ($n = 10$) was less than 1%.

CONCLUSIONS: This method is suitable for the rapid and accurate analysis of silica in common geological samples.

KEY WORDS: rock; soil; sediment; silica; HF – HNO_3 dissolution; high – pressure digestion; spectrophotometry